

Министерство науки и высшего образования РФ  
Российская академия наук  
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН  
Башкирский государственный университет

**Открытая школа-конференция стран СНГ  
«УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ  
И НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ»**

**Уфа, Республика Башкортостан, Россия  
05-09 октября 2020 г.**



**УМЗНМ**

**СБОРНИК ТРУДОВ**

Уфа  
РИЦ БашГУ  
2020

УДК 539.3/.5+620.18+621.7  
ББК 22.251+22.37+24.51+34.2+34.62  
У51

**Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы:**

У51 Сборник трудов Открытой школы-конференции стран СНГ.  
05-09 октября 2020 г., г. Уфа / отв. ред. д-р физ.-мат. наук А.А. Назаров. —  
Уфа: РИЦ БашГУ, 2020.—429 с.

ISBN 978-5-7477-5141-5

В сборнике представлены последние достижения в области разработки и исследования ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов. Представленные доклады посвящены проблемам получения и изучения микро- и атомной структуры, физических и механических свойств этих материалов, а также результатам исследования фазовых превращений и структуры границ зерен в них. Рассмотрены вопросы обработки и практического применения ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов.

**ULTRAFINE GRAINED AND NANOSTRUCTURED MATERIALS:**

Abstracts of the Open School-Conference of NIS countries (Ufa, 05-09 October, 2020). – Ufa, Bashkir State University, 2020. - 429 p.

The book presents the latest achievements in the development and study of ultrafine grained and nanostructured materials. The reports presented are devoted to the problems of processing and studies of the micro- and atomic structure, physical and mechanical properties of these materials and the results of studies of phase transformations and grain boundary structure in them as well. Problems of practical applications of ultrafine grained and nanostructured materials are considered

УДК 539.3/.5+620.18+621.7  
ББК 22.251+22.37+24.51+34.2+34.62

ISBN 978-5-7477-5141-5

© БашГУ, 2020  
© ИПСМ РАН, 2020

# ТРЕНИЕ: ОТ ЛЕОНАРДО ДА ВИНЧИ ДО СОВРЕМЕННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**А.В. Макаров**

*Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург*  
avm@imp.uran.ru

**Аннотация.** В обзорном докладе представлена роль нанокристаллических структур трения (НКСТ) в формировании трибологических свойств металлических сплавов и реализации современных наноструктурирующих технологий обработки поверхности. Заложенная в самой природе трения возможность получения НКСТ может быть эффективно использована для целенаправленного наноструктурирования поверхностных слоев изделий с целью увеличения их сопротивления изнашиванию, коррозии, механическим нагрузкам и высоким температурам. Это достигается применением простых в реализации фрикционных и других поверхностных деформационных обработок, а также комбинированных способов, основанных на химическом модифицировании сформированных НКСТ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и БРФФИ № 20-58-00057 Бел\_а, гранта РФФИ № 20-48-660065 и Свердловской области, а также в рамках государственного задания ИФМ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020190116-6.

## **Введение**

В представленном обзорном докладе проанализирована одна из актуальных и практически значимых проблем металловедения, связанная с изучением и использованием нанокристаллических структур трения (НКСТ). Трение наряду с гравитацией – важнейшие процессы, во многом определяющие жизнедеятельность на Земле. Основополагающий вклад в осмысление и применение явления трения внес Леонардо да Винчи. Это стало особенно очевидно после сенсационной находки в 1960-х годах в Национальной библиотеке Мадрида двух его неопубликованных рукописей, названных «Мадридский кодекс». Великий Леонардо «выносит приговор» вечному двигателю, на основе опытов открывает основные законы трения, впервые вводит в инженерный обиход понятие коэффициента трения, изобретает антифрикционную бронзу, предлагает использовать трение для передачи момента в различных механизмах. С развитием трансмиссионной электронной микроскопии удалось установить высокодисперсное (нанокристаллическое) строение обнаруженных G.T. Veilbi еще в 1921 году «слоев Бейлби», возникающих при полировке металлов и имеющих повышенную твердость, химическую стойкость и адсорбционную способность. Возможно с таких проявлений фрикционного воздействия (трения) и началась эра нанотехнологий. Именно трение лежит в основе методов поверхностного наноструктурирования металлов.

## **Особенности формирования НКСТ в металлах и сплавах**

Формирование НКСТ в тонких поверхностных слоях металлов и сплавов происходит естественным путем и обусловлено спецификой напряженного состояния, возникающего в зоне фрикционного контакта. Микрообъемы металла поверхностного слоя трущихся тел подвергаются воздействию внешних контактных сдвиговых и сжимающих напряжений. Это создает условия для реализации в слое толщиной 1-10 мкм весьма больших величин пластической деформации, которые достижимы лишь в условиях действия ротационного механизма пластичности, который и приводит к образованию НКСТ [1, 2]. НКСТ возникают как в условиях трения скольжения, так и при абразивном воздействии в процессе эволюции структуры при последовательной реализации механизмов скольжения и двойникования, формирования полосовых и ячеистых субструктур, ультрадисперсных текстурованных и на завершающем этапе – нанокристаллических структур с большеугловыми разориентировками кристаллитов, имеющих размеры до 100 нм [3-5]. Эффективному наноструктурированию металлов способствует высокий коэффициент трения (для усиления сдвиговой деформации) и безокислительная среда в зоне фрикционного контакта (для предотвращения охрупчивания кислородом диффузионно активного наноструктурированного слоя) [2, 4-6].

## **Роль НКСТ в формировании трибологических свойств металлических сплавов**

Прочностные характеристики (микротвердость, сопротивление сдвигу) и трибологические (от лат. *tribos* – трение) свойства (коэффициент трения и интенсивность изнашивания) НКСТ определяются уровнем их дисперсности, условиями перемещения дислокаций через тело нанозерен, присутствием элементов внедрения (углерод, азот), легированием элементами замещения, типом кристаллической решетки, наличием дисперсных упрочняющих фаз (карбидов, нитридов, интерметаллидов), магнитным состоянием аустенита, а также воздействием воздушной среды, вызывающим разрушение НКСТ вследствие их охрупчивания кислородом [1, 2, 4].

## **Использование НКСТ в современных деформационных нанотехнологиях**

Неоспоримая научная и практическая значимость изучения НКСТ обусловлена не только их определяющей ролью в формировании трибологических свойств сталей и сплавов. Заложенная в самой природе трения возможность получения НКСТ может быть эффективно использована для целенаправленного наноструктурирования изделий с целью увеличения их сопротивления изнашиванию, коррозии, механическим нагрузкам и высоким температурам. Это достигается применением относительно простых в реализации фрикционных обработок, позволяющих наноструктурировать поверхности даже труднодеформируемых сталей (закаленных лазером, цементованных, быстрорежущих) [4, 5, 7, 8]. Важно отметить высокий потенциал практического использования фрикционных обработок в качестве финишных наноструктурирующих технологий для получения поверхностей с низкой шероховатостью [9-13]. Эффективным развитием ультразвуковых обработок является предложенная ударно-фрикционная обработка [14-18], позволяющая увеличить сдвиговую составляющую пластической деформации вследствие усиления фрикционного воздействия на металл.

## **Использования фрикционного наноструктурирования в комбинированных технологиях модифицирования поверхности металлических сплавов**

Формируемые фрикционной обработкой НКСТ эффективны в комбинированных деформационно-термических обработках мартенситных [19-21] и аустенитных [17, 22] сталей, наплавленных лазером Cr-Ni покрытий [23], а также в деформационно-химико-термических обработках, в частности, при активизации процессов низкотемпературного плазменного азотирования [24-27]. Ускоренной диффузии элементов по кристаллическим дефектам НКСТ способствует их высокий уровень дефектности – большая протяженность границ зерен и субзерен, экстремальная плотность дислокаций, дисклинаций и точечных дефектов. Перспективным представляется использование фрикционной обработки [5, 17] и промышленной технологии наноструктурирующего выглаживания [9, 10] для формирования на поверхности аустенитных сталей наноконпозиционных сверхтвердых и теплостойких покрытий на основе карбонитрида циркония и нитрида хром-алюминия, а также в качестве постобработок полученной аддитивной лазерной технологией нержавеющей стали для последующего нанесения наноконпозиционных тонкопленочных многослойных покрытий на основе аморфного сверхтвердого алмазоподобного углерода и карбидов титана.

## **Заключение**

Проведенный в обзоре всесторонний анализ нанокристаллических структур трения не только послужит развитию на современном уровне металлофизических основ трения и изнашивания металлических сплавов, но и создаст предпосылки для совершенствования уже известных и появления новых методов деформационного и комбинированного упрочнения металлических поверхностей с элементами фрикционной нанокристаллизации.

## Литература

1. Л.Г. Коршунов, А.В. Макаров, Н.Л. Черненко // Физика металлов и металловедение. 1994. Т. 78. № 4. С. 128-146.
2. L.G. Korshunov, A.V. Makarov, N.L. Chernenko // The Physics of Metals and Metallography. 2000. V. 90. Suppl. 1. P. S48-S58.
3. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, В.М. Счастливец, И.Л. Солодова, И.Л. Яковлева // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 98. Вып. 4. С. 96-112.
4. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов // Известия Вузов. Физика. 2004. № 8. С. 65-80.
5. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120. № 3. С. 327-336.
6. A.V. Makarov, R.A. Savrai, N.A. Pozdejeva, S.V. Smirnov, D.I. Vichuzhanin, L.G. Korshunov, I.Yu. Malygina // Surface and Coatings Technology. 2010. V. 205. Is. 3. P. 841-852.
7. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов // Трение и износ. 2003. Т. 24. № 3. С. 301-306.
8. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, Р.А. Саврай // Физика металлов и металловедение. 2010. Т. 110. № 5. С. 530-544.
9. Патент 2458777, РФ / В.П. Кузнецов, А.В. Макаров, А.Е. Кирыков, Р.А. Саврай, А.В. Аникеев. Оpubл. в БИМП. 2012. № 23.
10. В.П. Кузнецов, А.В. Макаров, С.Г. Псахье, Р.А. Саврай, И.Ю. Малыгина, Н.А. Давыдова // Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17. № 3. С. 14-30.
11. А.В. Макаров, П.А. Скорынина, А.Л. Осинцева, А.С. Юровских, Р.А. Саврай // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2015. №4 (69). С. 80-92.
12. А.В. Макаров, П.А. Скорынина, А.С. Юровских, А.Л. Осинцева // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 12. С. 1300-1311.
13. R.A. Savrai, A.V. Makarov, I.Yu. Malygina, E.G. Volkova // Materials Science and Engineering: A. 2018. V. 734. P. 506-512.
14. Патент 2643289, РФ / А.В. Макаров, И.Ю. Малыгина, С.В. Буров, Р.А. Саврай. Оpubл. в БИМП. 2018. № 4.
15. A.V. Makarov, R.A. Savrai, I.Yu. Malygina, E.G. Volkova, S.V. Burov // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 2053. 020006. 5 p.
16. Н.В. Лежнин, А.В. Макаров, С.Н. Лучко // Письма о материалах. 2019. Т.9. №3. С.310-315.
17. А.В. Макаров, Р.А. Саврай, П.А. Скорынина, Е.Г. Волкова // Металловедение и термическая обработка металлов. 2020. №1. С. 62-69.
18. Н.В. Лежнин, А.В. Макаров, С.Н. Лучко, Б.А. Логинов, А.Б. Логинов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2020. Т. 22. № 2. С. 16-29.
19. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, И.Ю. Малыгина, И.Л. Солодова // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 3. С. 57-62.
20. А.В. Макаров, Р.А. Саврай, Э.С. Горкунов, А.С. Юровских, И.Ю. Малыгина, Н.А. Давыдова // Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17. № 1. С. 5-20.
21. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, Р.А. Саврай, Н.А. Давыдова, И.Ю. Малыгина, Н.Л. Черненко // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 3. С. 324-336.
22. А.В. Макаров, П.А. Скорынина, Е.Г. Волкова, А.Л. Осинцева // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 12. С. 1260-1267.
23. A.V. Makarov, N.N. Soboleva, I.Yu. Malygina // AIP Conference Proceedings. 2017. 1915. 030012. 5 p.
24. А.В. Макаров, Н.В. Гаврилов, Г.В. Самойлова, А.С. Мамаев, А.Л. Осинцева, Р.А. Саврай // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2017. № 2(75). С. 55-66.
25. A.V. Makarov, G.V. Samoilova, N.V. Gavrilov, A.S. Mamayev, A.L. Osintseva, T.E. Kurennykh, R.A. Savrai // AIP Conference Proceedings. 2017. 1915. 030011. 5 p.
26. N.V. Lezhnin, A.V. Makarov, N.V. Gavrilov, A.L. Osintseva, R.A. Savrai // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 2053. 040050. 5 p.
27. I.S. Zhidkov, A.I. Kukharenko, A.V. Makarov, R.A. Savrai, N.V. Gavrilov, S.O. Cholakh, E.Z. Kurmaev // Surface and Coatings Technology. 2020. V. 386. No. 125492.

# УЛЬТРАЗВУКОВАЯ СВАРКА МЕТАЛЛОВ: ОБОРУДОВАНИЕ, ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА, ПЕРСПЕКТИВЫ СВАРКИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Назаров

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

**Аннотация.** Представлены результаты исследований по разработке оборудования и инструмента для ультразвуковой сварки (УЗС) металлов, которая лежит в основе перспективного процесса ультразвуковой аддитивной технологии. Рассмотрено влияние параметров процесса УЗС (статической нагрузки, времени сварки) на микроструктуру и прочность соединений, полученных сваркой технически чистых меди, никеля и титана. Изложены предварительные результаты впервые проведенных исследований УЗС металлов (меди и никеля) в ультрамелкозернистом (УМЗ) состоянии. Оценены перспективы использования УМЗ металлов в ультразвуковой аддитивной технологии.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 16-19-10126П).

Ультразвуковая сварка (УЗС) является сравнительно новым методом твердофазного соединения металлов и в настоящее время широко используется в электротехнике, электронике, автомобильной промышленности и ряде других отраслей для соединения проводов, фольг, лент, тонких пластин [1-5]. Интерес к УЗС в последние годы возрос в связи с тем, что она лежит в основе недавно изобретенного процесса ультразвуковой консолидации, являющейся одним из методов аддитивной технологии [6-8]. Ультразвуковая аддитивная технология основана на последовательной сварке металлических листов для получения объемного изделия. Для исследовательских целей процесс ультразвуковой консолидации можно моделировать путем последовательной сварки листовых образцов с помощью оборудования для точечной УЗС. В данной работе приведены результаты исследований по разработке оборудования и инструмента для этих целей и изучения структуры и свойств полученных соединений трех металлов – меди, никеля и титана, и оценивается возможность использования в ультразвуковой аддитивной технологии металлов с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой.

Схема установки УЗС и рисунок волновода для сварки приведены на Рис. 1 а,б. Электрические колебания, возбуждаемые ультразвуковым генератором (УЗГ), преобразуются магнитострикционным преобразователем в механические колебания, которые с помощью сварочного волновода передаются к свариваемым образцам - листам, прижатым друг к другу между сварочным наконечником волновода и наковальной со статической нагрузкой  $P$ . На поверхностях сварочного наконечника и наковальни нанесены риски, которые обеспечивают фиксацию нижнего листа и передачу колебаний к верхнему листу.

Одним из ключевых моментов в обеспечении требуемых параметров процесса сварки является дизайн и изготовление сварочного волновода, настроенного на резонанс с остальными частями колебательной системы.

С использованием программы ANSYS проведены модальный и гармонический анализы волновода, изображенного на Рис. 1б (Рис. 2), определены оптимальные геометрические размеры, обеспечивающие собственную частоту волновода, равную резонансной частоте ультразвукового преобразователя (20 кГц).

Образцы исследуемых металлов (технически чистых меди, никеля и титана) толщиной 0.5 мм сваривались при различных параметрах процесса (статическая нагрузка  $P$ , время сварки  $t$ ) при амплитуде колебаний сварочного наконечника около 20 мкм. Были получены образцы двух видов. Путем сварки двух листов получались образцы для механических испытаний на срез (Рис. 3а) и последовательной сваркой нескольких листов получались консолидированные образцы для структурных исследований (Рис. 3б). Для некоторых режимов сварки с помощью термопары, внедренной между свариваемыми листами, измерялась температура в зоне соединения непосредственно в процессе УЗС.

Исследования процесса УЗС показали, что при сварке происходит значительное повышение температуры. Максимальная температура повышается с увеличением статической нагрузки и времени сварки. Так, при сварке титана под нагрузкой 7 кН в течение времени 2 с температура может повышаться почти до 700°С.

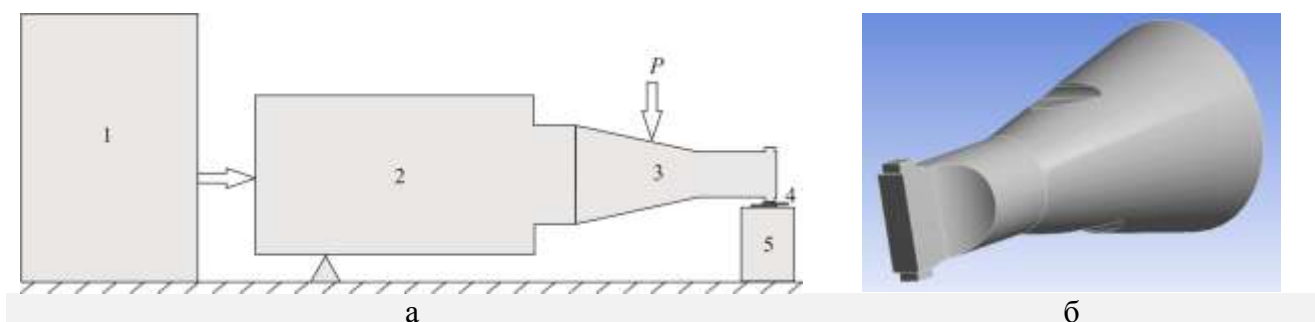


Рис. 1. Схема установки для ультразвуковой сварки металлов: ультразвуковой генератор (1), ультразвуковой преобразователь (2), волновод (3), образцы (4), наковальня (5) (а) и вид сварочного волновода (б)

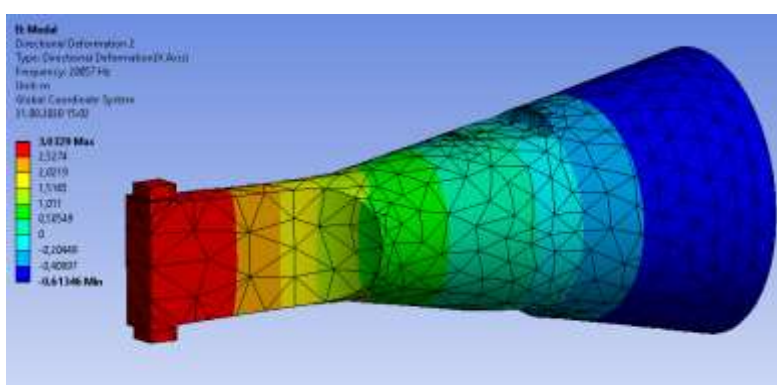


Рис. 2. Результаты модального анализа сварочного волновода с оптимизированными для частоты 20 кГц геометрическими параметрами



Рис. 3. Схема образцов для испытаний на срез (а) и консолидированных образцов для исследования микроструктуры (б), полученных УЗС; серым цветом выделены участки, подвергнутые сварке

С увеличением нагрузки  $P$  и времени сварки увеличивается прочность соединения. Исследование микроструктуры швов показывает, что это связано с повышением качества сварки – с уменьшением пор, остающихся в швах. При этом существуют оптимальные значения этих параметров: при нагрузке, превышающей оптимальную, прочность соединений снижается, а при слишком длительной сварке происходит чрезмерно сильная деформация соединяемых материалов.

С повышением твердости и прочности материала требования к параметрам УЗС, обеспечивающим удовлетворительное качество соединения, ужесточаются: увеличивается величина статической нагрузки и / или время сварки. Так, для качественной сварки титана необходимо время не менее 2 с при статической нагрузке 5-7 кН при площади сварного наконечника около 30 мм<sup>2</sup>, тогда как медь сваривается при более низких нагрузках.

Исследования показали, что прочность соединения при УЗС УМЗ меди и никеля выше, чем при сварке этих металлов в крупнозернистом состоянии. Например, если прочность на срез образцов никеля, сваренных под нагрузкой 6 кН в течение 1 с, составляет около 70 МПа, то при сварке при тех же режимах УМЗ никеля прочность достигает почти 100 МПа. Измерения микротвердости в поперечном сечении консолидированного никеля показывают, что при этом минимальная микротвердость в объеме слоев образца, полученного из УМЗ никеля, превышает микротвердость слоев образца, полученного консолидацией крупнозернистого никеля, примерно на 600 МПа. В случае УЗС меди в УМЗ состоянии одинаковое качество соединения может быть получено при значительно более низкой статической нагрузке, чем при сварке меди в крупнозернистом состоянии, что объясняется высокой пластичностью УМЗ меди [9].

Таким образом, полученные результаты впервые демонстрируют, что путем ультразвуковой консолидации металлов в УМЗ состоянии могут быть получены объемные материалы, обладающие более высокой прочностью, чем при консолидации металлов в крупнозернистом состоянии.

### Литература

1. Силин Л.Л., Баландин Г.Ф., Коган М.Г. Ультразвуковая сварка. М.: МашГИЗ, 1962. 252 с.
2. Холопов Ю.В. Ультразвуковая сварка пластмасс и металлов. М.: Машиностроение, 1988. 224 с.
3. Мицкевич А.М. / Физические основы ультразвуковой технологии. М.: Наука, 1970. С. 71-164.
4. Graff K. / New Developments in Advanced Welding. Cambridge: Woodhead, 2005. P. 241-269.
5. Matheny M.P., Graff K.F. / Power Ultrasonics. Applications of High-Intensity Ultrasound. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. P. 259-293.
6. White D. Ultrasonic Object Consolidation. US Patent # 6519500, 23 March 2000.
7. Friel R.J. / Power Ultrasonics. Applications of High-Intensity Ultrasound. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. P. 313-335.
8. Hehr A., Norfolk M. // Rapid Prototyping J. 2020. V. 26 (3). P. 445-458.
9. Lu L., Sui M.L., Lu K.// Science. 2000. 287. 1463-1466.



# БОЛЬШАЯ И ИНТЕНСИВНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛОВ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕХАНИКИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

**Ф.З. Утяшев<sup>1</sup>, Р.З. Валиев** <sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский авиационный технический университет, Институт физики перспективных материалов.*  
ufz1947@mail.ru

**Аннотация.** Интерес к использованию большой и интенсивных пластических деформаций связан с их влиянием на микроструктуру и физико-механические свойства металлов. Вместе с тем эти методы кардинально отличаются скалярными и векторными свойствами деформаций, что предопределяет формирование в заготовках принципиально разных структур и свойств. При монотонной деформации формируются субструктурные комплексы в виде полос с расположенными в них малоугловыми ячейками. При интенсивной пластической деформации формируется ультрамелкозернистая структуры с субмикро- и нанометрическими зёрнами, наделяющая сплавы высокими физико-механическими свойствами [1,2]. Исследование влияния механики деформации на структурообразование в этих процессах посвящена данная работа.

Работа выполнялась в рамках государственного задания ИПСМ РАН и проекта РФФИ в УГАТУ.

## Введение

В механике сплошных сред к большим пластическим деформациям твердых тел относят деформации со степенями  $\geq 1$ , приводящие к существенному изменению свойств [3]. Физическое представление о больших деформациях, были изучены на примере монотонных процессов, таких как прокатка и волочение [4,5]. От малых деформаций большие отличаются активизацией ротационных мод деформации. При степенях деформации  $2 \div 4$  единицы, в металлах, как показано в работе [6] формируются самоорганизующиеся структурные комплексы в виде полос, содержащих малоугольные ячейки. После большой монотонной деформации такие комплексы приобретают предельно минимальные размеры, толщина полос и размеры ячеек в них уменьшаются до 0,1 мкм, а, в целом, в металлах формируется субструктура. Лишь небольшая часть полосовых границ, известных, как геометрически необходимые границы, приобретают увеличенные до  $10 \div 20^\circ$  угловые разориентировки.

Интенсивную пластическую деформацию определяют, как сверхбольшую деформацию, осуществляемую при невысоких температурах, которая приводит к формированию ультрамелкозернистой структуры [1,2]. Размеры предельно измельченных зерен зависят от метода ИПД, степени деформации, материала и размеров образца. В объемных металлических заготовках – в прутках диаметром  $\sim 20$  мм, после РКУП обычно получают зерна около  $200 \div 300$  нм, а в тонких дисках после кручения под давлением меньше 100 нм. Угловые разориентировки границ зерен после ИПД становятся близкие к максимально возможным, в частности, в металлах с кубической решеткой  $\sim 60^\circ$ .

Методы ИПД – это немонотонные процессы, отличающиеся от монотонных процессов тем, что в них главные оси тензора деформации поворачиваются на значительные углы вплоть до  $\pi/2$ , что существенно влияет на степень деформации, её распределение, структурообразование и свойства образца [6,7].

Суть рассматриваемого в работе процесса измельчения структуры металлов заключается в том, что при любой достаточно большой холодной деформации с необходимостью выполнения её механических законов (принципов совместности и несжимаемости) происходит образование вышеотмеченных структурных комплексов. По мере нарастания деформации структурные изменения осуществляются перманентно, приводя к образованию все более тонких полос и мелких ячеек в них до тех пор, пока поперечные размеры этих составляющих не достигнут субмикрометрического размера

~ 0,1 мкм. Неизменная ориентация тензора деформации при монотонной деформации, как уже отмечено, приводит к формированию продольных полос с субмикрометрическим поперечным сечением, заполненных малоугловыми ячейками. По мере увеличения числа проходов и степени деформации при прокатке и волочении такие комплексы образуются во всем объеме тонкостенных заготовок и завершают структурообразование. При ИПД аналогичные структурные комплексы в объемных заготовках в проходах и переходах распределяются неоднородно. Наиболее тонкие полосы с мелкими ячейками возникают в зоне наиболее искривленных линий тока металла в очаге деформации. Вследствие изменения ориентации тензора деформации на большие углы в проходах и переходах формируются новые структурные комплексы, ориентированные в направлениях адекватных следу тензора деформации. В результате увеличения проходов, степени деформации и количества пересечений новых комплексов с прежде образованными комплексами их границы набирают угловые разориентировки, что ведет к формированию однородной УМЗ структуры во всем объеме заготовки.

## 1. Влияние принципов совместности и несжимаемости на структуру металлов

Принципы совместности и несжимаемости являются следствиями фундаментального закона теории обработки металлов давлением—закона сохранения объема и плотности тела.

**Совместность.** При небольшой степени деформации до  $0,2 \div 0,3$  принцип или условие совместности представляют в виде системы приблизительных равенств между тензорами деформации зерен и их производных по времени – тензорами скоростей деформации. Знак приближения в этих соотношениях обусловлен, тем, что из-за разной ориентации кристаллических решеток ориентация тензоров деформации и скоростей в соседних зернах несоосная. Кристаллографические сдвиги в зернах не совпадают между собой и с направлением макросдвига заготовки, в целом. Начиная со степеней деформации  $0,2 \div 0,3$ , корректным выражением условия совместности становится система приблизительных равенств тензоров дисторсии и их скоростей, т.е., равенств сумм тензора деформации и ротации и производных сумм по времени. Тензоры ротации в таких соотношениях численно равны углам разориентировки границ зерен, на которые следует повернуть кристаллические решетки зерен, чтобы направления их осей и тензоров деформации совпали между собой и с направлением сдвига образца. В этом случае дислокации могли бы беспрепятственно скользить в заготовке и осуществлять непрерывный сдвиг аналогично сдвигу монокристалла. Однако относительные повороты зерен, как единого целого, в поликристаллах не возможны. Используя тензорные выражения сдвиговой и ротационной деформаций, в работе показано, что условие совместности деформации в металлах реализуется путем поворотов кристаллических решеток зерен по частям: в результате образования в зернах множества слабаразориентированных ячеек, границы которых не препятствуют скольжению дислокаций в направлениях близких к направлению сдвига заготовки. Такая трансформация структуры согласуется с принципом Портовена-Брауна, поскольку плотные скопления дислокационных стенок в зернах, возникающих из-за непроходимости дислокациями границ, перестраиваются в совершенные низкоэнергетические дислокационные границы ячеек. Таким образом, кристаллическая структура самоорганизуется и становится способной обеспечить совместность пластической деформации заготовки, но только в принципе. Этап формирования малоугловых ячеек необходим, но недостаточен. Наряду с образованием ячеек требуется формирование таких структурных составляющих, которые бы удовлетворили кинематике пластического течения материала заготовки, в целом.

**Несжимаемость.** Этот принцип, как известно, является следствием постоянства объема заготовки при деформации. Он накладывает определенные ограничения на кинематику деформации и, как показано в данной работе, предопределяет возникновение полосовой структуры, необходимой для выравнивания линейных и угловых скоростей течения металла, важной для сохранения его сплошности. Отметим, что на структурном

уровне полособразование возникает вследствие перемещений диполей частичных дисклинаций по несовершенным границам ячеек, ориентированным в направлении вытяжки заготовки. Образование таких структурных комплексов, как полосы с ячейками внутри, создают необходимые и достаточные условия, обеспечивающие совместность и несжимаемость металла при пластической деформации. При этом возникают особенности структурообразования в монотонных и немонотонных процессах деформации. При монотонной деформации, например, при прокатке никеля из-за небольших обжатий заготовок в проходах и множества её небольших противоположно направленных изгибов в очаге деформации величина знакопеременного тензора ротации мала. Соответственно небольшими становятся углы поворота тензора деформации, поэтому направление формирования полос во всех проходах соответствуют направлению прокатки заготовки. После множества проходов и накопления деформации до значений  $3\div 4$  в тонкостенных сечениях прокатанного листа формируются субмикроструктуры толщиной  $\sim 0.1\div 0.2$  мкм с ячейками внутри, и это подтверждается экспериментом [4]. Из-за поперечных возмущений, эти комплексы, искривляются и разделяются по длине на части. Аналогичная микроструктура формируется, как показывает эксперимент [3], и в случае волочения железной проволоки, но при деформации 2-3 единицы, что связано с меньшим поперечным размером проволоки в сравнении с прокатанным листом. Дальнейшее развитие монотонной деформации на этом обычно завершается, вследствие её локализации и разрушения заготовки из-за возникновения полос сдвига в тонкостенном направлении действия максимальных касательных напряжений.

При немонотонных методах ИПД изменение ориентации тензора деформации значительное и настолько большое, что заготовка практически не изменяет свои первоначальные размеры, хотя подвергается в проходах большим деформациям. Количественный анализ распределения полос по толщине, представленный в работе на примере РКУП, показал, что наиболее тонкие полосы с большеугловыми границами  $\sim 40\div 60^\circ$  возникают в зоне максимальной кривизны линий тока в очаге деформации. Активная ротация заготовки в проходах приводит к увеличению доли тонких полос и их пересечений. В результате во всем сечении объемной заготовки формируется равноосная УМЗ структура с субмикрометрическими зёрнами, а в тонких дисках после кручения под давлением – наноструктура [1,2].

### Заключение

Структурообразование в металлах при большой и интенсивной пластической деформации детерминировано общими механическими и специфическими закономерностями этих процессов. Вследствие этого при обычной большой монотонной деформации, например, при прокатке и волочении формируется субзеренная структура, а при ИПД из-за немонотонности, нестационарности и накопления сверхбольших деформаций – УМЗ структура.

### Библиография

1. *Р.З. Валиев, И.В. Александров.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М. Логос, 2000. 272 с.
2. Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation/2006 April • JOM//R.Z. Valiev at all.
3. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды М.: Наука, 1976, 536 с. т.1
4. *Рыбин В.В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов. М: Металлургия 1986. 224 с.
5. *Hughes D.A., Hansen N.* Microstructure and Strength of Nickel at Large Strains. Acta Mater. 48 (2000) 2985-3004.
6. *Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З.* Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов. М. «Наука». 2002. 438 с.
7. Определение деформации, накопленной при равноканальном угловом прессовании, с учетом ее составляющих/ Ф. З. Утяшев, Р. З. Валиев, Г. И. Рааб, А. К. Галимов // Деформация и разрушение материалов. № 10, 2018. С.2-10.

# ОСОБЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ ВСЕХ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕДИ, ВЫРАЩЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти*  
fti@tltsu.ru

**Аннотация.** Работа посвящена рассмотрению особенностей строения особого подкласса металлических материалов состоящих из пентагональных микрокристаллов. Показано, что металлические пентагональные микрокристаллы, выращенные методом электроосаждения, отличаются между собой размерами и формой, однако для них всех характерны одинаковые структурные элементы. Именно эти структурные элементы отличают их от кристаллических, нанокристаллических, аморфных материалов и квазикристаллов.

## Введение

Ранее все металлические материалы по структуре, свойствам, размерам и типам структурных элементов делились на три основных класса: кристаллические, нанокристаллические и аморфные [1, 2]. В настоящее время, когда расширилось понятие «кристалл», появились новые подклассы металлических материалов: квазикристаллы [3], аморфно-кристаллические материалы [4] и материалы в виде пленок, фольг, покрытий, порошков, массивных материалов, состоящие из пентагональных металлических микрокристаллов (рис. 1) [5]. Все классы и подклассы металлических материалов существенно отличаются друг от друга, прежде всего по виду и характеру электронограмм [5]. Кроме того, например, подкласс «материалы из пентагональных микрокристаллов» состоит из большого многообразия металлических кристаллов, имеющих размеры от 0,1 до 100 мкм, различную форму (плоские, нитевидные, призматические, трубчатые, пирамидальные, в виде декаэдрических, икосаэдрических и фуллереноподобных микрочастиц), специфическую огранку, как правило, из высокоэнергетических атомных плоскостей и необычную пентагональную симметрию (рис. 1). Именно о материалах из пентагональных кристаллов будет идти речь в данной работе.

## Особые структурные элементы пентагональных кристаллов меди

Металлические материалы, состоящие из пентагональных микрокристаллов, например меди (рис. 1), существенно отличаются от обычных ГЦК-кристаллов, имеющих дальний порядок, квазикристаллов обладающих необычной симметрией [3] и нанокристаллов имеющих определенный масштаб структурных элементов [2, 6]. Для пентагональных микрокристаллов (ПМ) характерны признаки присущие только им. Прежде всего это [5, 7]: вид электронограмм (для ПМ характерны электронограммы, имеющие некристаллографическую пентагональную симметрию); наличие в ПМ фрагментов, разделенных между собой двойниковыми границами; наличие в ПМ частичных дисклинаций, на которых обрываются двойниковые границы и которые фиксируются по особым ямкам травления; специфическая огранка из высокоэнергетических атомных плоскостей; повышенная запасенная в объеме и на поверхности свободная энергия; аномальная реакционная и каталитическая способность и др.

Кроме того, для всех гальванических металлических ПМ (рис. 1) характерны особые структурные элементы, ответственные за трансформацию в процессе роста при электрокристаллизации ГЦК-нанокристаллов (медь, никель, серебро) в пентагональные микрообъекты, имеющие разнообразную форму, огранку и обязательно одну или шесть осей симметрии 5-го порядка [5, 7].

В настоящее время, в процессе электроосаждения металла на подложку появилась возможность и методики [5,7,8] создавать в растущих нанокристаллах высокоэнергетичные

дефекты, эквивалентные по полям напряжений и упругой энергии дисклинациям [9]. Таким образом, мощные дисклинации (полные и частичные) появляются и наблюдаются в нанокристаллах выращенных при электрокристаллизации [5,7,8], большая энергия, связанная с дисклинациями в кристаллах в процессе их роста релаксирует, например, по схеме (1), ранее предсказанной теоретически [9,10]:

$$E_{\omega} \rightarrow E_7 + 5\gamma_{111}, \quad (1)$$

где  $E_{\omega}$  – энергия мощных, полной (60-градусной) или частичной (70-градусной) дисклинации,  $E_7$  – энергия 7-градусной частичной дисклинации,  $\gamma_{111}$  – удельная поверхностная энергия двойниковых границ.

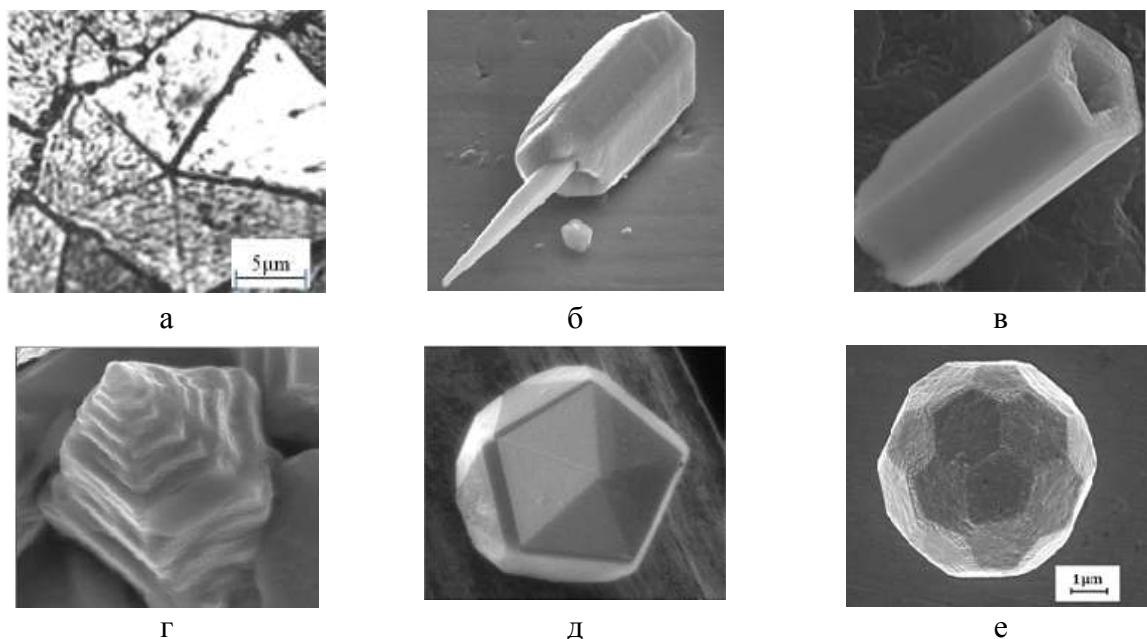


Рис. 1. Многообразие пентагональных кристаллов из меди, обладающих одной и шестью осями симметрии 5-го порядка

Рассмотрим, как это происходит на практике [7, 8]. В процессе электрокристаллизации меди, с помощью абразивных микрочастиц, находящихся в электролите, проводится механоактивация растущих кристаллов, за счет чего, например, в плоскости  $\{110\}$  появляется оборванная двойниковая граница ростового происхождения  $\langle 110 \rangle \{111\}$  которая распространяться как деформационный двойник не может [11], т.е. образуется частичная 70-градусная дисклинация, энергия которой  $E_{\omega}$  растет и релаксирует по схеме (1).

Результат релаксации энергии, связанной с оборванной двойниковой границей, – характерный структурный элемент ПМ, т.е. частичная 7-градусная дисклинация и обрывающиеся на ней двойниковые границы (четыре деформационного и одна ростового типа (рис. 1 а)). Такие структурные элементы особенно заметны в пентагональных кристаллах, имеющих одну ось симметрии 5-го порядка (рис. 1 а, б, в, г).

В ПМ, имеющих шесть осей симметрии 5-го порядка (рис. 1 д, е), также существуют структурные элементы со своими особенностями, они ответственны не только за симметрию кристаллов, но и их необычную структуру и форму. В частности, такие структурные элементы, обнаружены для ПМ впервые [5, 7, 8]. Выращивая и управляя ими можно даже создавать кристаллы с фуллереноподобной формой (рис. 1 е).

## Заключение

Таким образом, при рассмотрении строения медных пентагональных кристаллов, выращенных методом электроосаждения, можно выделить ряд особых структурных элементов, характерных для этого подкласса металлических материалов, в частности частичная 7-градусная дисклинация и обрывающиеся на ней двойниковые границы.

## Литература

1. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы : учебник / под ред. Ц. Масумо-то : пер. с япон. М. : Металлургия, 1987. - 328 с.
2. Gleiter H. Nanostrukturierte Materialien // Phys. Bl.- 1991.-V. 47. - №8.- pp. 753-759.
3. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry // Phys. Rev. Lett. - 1984. - Vol. 53. - No.20. - pp. 1951-1953.
4. Глезер А.М. Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2013. - 452 с.
5. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Денисова А.Г., Тюрков М.Н. Особенности строения фуллереноподобных микрочастиц меди // Известия РАН. Серия Физическая, 2020, том 84, №7, с. 1034-1039.
6. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 398с.
7. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Колобов Ю.Р., Глезер А.М. Особенности строения микрочастиц меди в виде усеченных икосаэдров // Materials Letters – 2020. - Т.273.
8. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Боргардт Т.А. Эволюция икосаэдрических частиц меди в процессе их роста при электрокристаллизации // Письма о материалах. - 2019. - Т. 9. - №1(33). - С. 124-129.
9. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Ленинград: Наука, 1986. - 224 с.
10. Вит Р. Континуальная теория дисклинаций. М.: Атомиздат, 1972.
11. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов, М.: Металлургия 1978, 368 с.

# ВЛИЯНИЕ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА КАЧЕСТВО ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СВАРКЕ ДАВЛЕНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

**Р.Я. Лутфуллин, М.Х. Мухаметрахимов, Э.В. Галиева**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
lutfullin.ramil@imsp.ru

**Аннотация.** Сварка давлением (СД) с использованием явления структурной сверхпластичности (СП) представляет собой относительно новый технологический метод, основанный на аддитивном принципе формообразования изделий. Проблема качества твердофазного соединения (ТФС), хорошо изученная для сверхпластичных титановых сплавов, требует проверки универсальности использованных подходов к ее решению для жаропрочных никелевых сплавов, а также применительно к сварке разнородных кристаллических материалов. Рассмотрена возможность снижения температуры при СД за счет использования низкотемпературной СП ультрамелкозернистых (УМЗ) кристаллических сплавов.

Финансирование: Госзадание № АААА-А17-117041310221-5.

## Введение

Известно, что классическая диффузионная сварка, осуществляемая при температуре не ниже  $0,8T_{пл}$  кристаллического сплава с ограничением силы сварки значением напряжения ниже напряжения течения и недопущения макро-заметной пластической деформации, является структурно-неконтролируемым технологическим процессом [1]. Это обстоятельство накладывает неопределенность на возможность достижения высокого качества твердофазного соединения (ТФС) после диффузионной сварки, что критично для изделий ответственного назначения, в частности в авиакосмической технике. Между тем, кардинальное решение проблемы гарантированного обеспечения качества ТФС возможно при использовании эффекта структурной сверхпластичности (СП) [2]. На сегодняшний день определяющая роль сверхпластической деформации в достижении требуемого качества ТФС при температурах  $0,6$  от  $T_{пл}$  экспериментально доказана для ряда титановых, алюминиевых, никелевых сплавов и нержавеющей сталей [2-5]. В свою очередь, влияние низкотемпературной СП, проявляющейся в УМЗ и наноструктурных кристаллических сплавах, на формирование надежного ТФС исследовано еще недостаточно всесторонне и вызывает научный и практический интерес у исследователей и инженеров.

## Сварка в СП состоянии титановых сплавов

Одним из первых сообщений об успешной СД одноименных титановых сплавов в режиме сверхпластической деформации была статья Шоршорова М.Х. и др. [6], опубликованная в 1975 году в журнале «Сварочное производство». Авторами [6] сделан важный вывод о возможности снижения в 4 раза силы сварки и существенном (6...30 раз) сокращении длительности процесса СД. Этот результат явился базовым для дальнейшей разработки перспективных технологий СД на основе эффекта СП. Уместно отметить, что вышеупомянутая диффузионная сварка [1], в общем случае, может рассматриваться как частный случай СД при жестком ограничении проявления макропластической деформации соединяемых заготовок.

В работах [7-8] впервые была установлена и детально исследована роль зернограничного проскальзывания (ЗПП), как основного механизма СП, в ускоренной кинетике формирования ТФС и сделан основополагающий вывод о повышенной свариваемости в твердом состоянии сверхпластичных титановых сплавов. При этом качественно и количественно показано, что определяющим фактором достижения прочности ТФС на уровне основного материала является степень деформации в зоне соединения [8]. С уменьшением размера зерна при традиционной температуре СП возможно снижение необходимой степени деформации для достижения свойств сварного образца,

соответствующих механическим свойствам соединяемых заготовок. Однако, учитывая структурную нестабильность УМЗ состояния, на практике, при разработке конкретных режимов твердофазной сварки следует строго учитывать средний размер зерен именно на момент деформационного соединения свариваемых образцов. Для сварки массивных заготовок из мелкозернистого титанового сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V) со средним размером зерен до 4 мкм в условиях традиционной СП величина необходимой деформации в условиях вакуума (не хуже  $2,0 \times 10^{-3}$  Па) составила не более 20% [9]. Сферические баллоны давления, изготовленные из соединенных СД в условиях СП пакета заготовок при натуральных испытаниях избыточным внутренним давлением, разрушились вне зоны ТФС [9]. Как показали эксперименты по СД титанового сплава ВТ6 с УМЗ структурой [10], качественные ТФС с прочностью на уровне основного материала были получены при температурах в интервале 750...600 °С. При этом определяющими факторами были размер зерна и степень деформации. В таблице представлены результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре образцов, полученных СД при 700 °С из УМЗ сплава ВТ6. Физическая модель формирования ТФС в условиях низкотемпературной сверхпластической деформации представлена в работе [11].

Таблица – Механические свойства образцов УМЗ (средний размер зерен 0,4 мкм) сплава ВТ6, соединенных при температуре 700 °С в режиме сверхпластической деформации ( $\dot{\xi}=7 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>)

Степень деформации, %	Механические свойства			
	$\sigma_{02}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
5	1047±35	1054±30	4±3	7±5
10	1046±15	1052±15	17±2	61±2
15	1013±15	1020±15	19±2	65±2

### Сварка в СП состоянии никелевых сплавов

Одной из острейших проблем, решение которой обеспечит прогресс в авиадвигателестроении является разработка научно-обоснованных параметров получения надежных ТФС из жаропрочных сплавов на основе никеля [12].

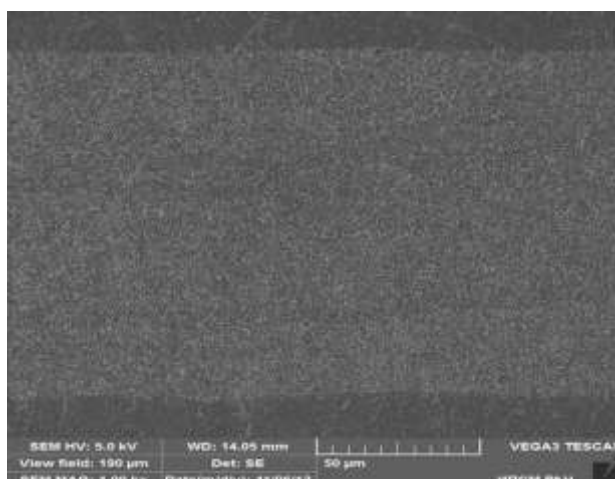


Рисунок – Металлография сечения ТФС сплава ЭЖ61: верхняя зона – крупнозернистая структура (КЗ), средняя зона – УМЗ, нижняя зона – КЗ

Основная идея получения надежного ТФС заключается в осуществлении локальной сверхпластической деформации в зоне соединения, которая ранее была успешно реализована



для сварки титановых сплавов [13,14]. При этом как важнейшую задачу рассматривали возможность снижения температуры сварки за счет использования эффекта низкотемпературной СП. На рисунке 1 представлен результат принципиального эксперимента по получению качественного (фактически беспористого и без выделений дополнительных фаз) ТФС при деформационном соединении двух заготовок из крупнозернистого жаропрочного никелевого сплава ЭК61 через УМЗ прокладку из того же сплава, в которой и локализовалась необходимая для достижения требуемого качества сверхпластическая деформация. Особо следует подчеркнуть, что крупнозернистая часть сварного образца сохранялась практически недеформированной. Из этого эксперимента вытекает новый и значимый для технологии твердофазной сварки принцип, что для получения качественного ТФС достаточно осуществлять сверхпластическую деформацию лишь в одной из соединяемых заготовок. Этот принцип был успешно опробован для сварки разнородных жаропрочных никелевых сплавов, в частности, деформируемого сплава ЭП 975 с литым монокристаллическим сплавом типа ВКНА.

### Заключение

Явление СП может быть успешно применимо в технологии формообразования труднообрабатываемых кристаллических сплавов по методу сварки давлением при возможности осуществления сверхпластической деформации хотя бы в одном из соединяемых кристаллических сплавов.

### Литература

1. Э.С. Каракозов, Л.М. Орлова, В.В. Пешков, В.И. Григорьевский. Диффузионная сварка титана. М.: Металлургия, 1977. 272 с.
2. Р.Я. Лутфуллин. Труды Международной научной конференции «Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов». Уфа: Гилем, 2000, с. 67-74.
3. R.Ya. Lutfullin, O.A. Kaibyshev // Materials Science Forum Vols. 243-245 edited by A.H. Chokshi, Trans Tech Publications, Switzerland. 1997. P.681- 686.
4. Z.C., Wang, N. Ridley, G.W. Lorimer, D. Knauss, G.A.D. Briggs //J. of Materials Science. 1996. 34. P. 5199-5206.
5. E.V. Galieva, R.Ya. Lutfullin, A.Kh. Akhunova, V.A. Valitov, S.V. Dmitriev Effect of surface relief on solid phase joining of heat-resistant nickel superalloys // Science and technology of welding and joining. 2018. 27. No 7. P. 612-618.
6. М.Х. Шоршоров, Э.М. Дзнецладзе, А.С. Тихонов и др. // Сварочное производство. 1975. №11. С. 20 - 21.
7. О.А. Кайбышев, Р.Я. Лутфуллин, В.К. Бердин. // Доклады Академии наук СССР. 1991. 319. №3. С. 615-618.
8. О.А. Kaibyshev, R.Ya. Lutfullin, V.K. Berdin. // Acta Metall. Mater. 1994. 42 (8). P. 2609-2615.
9. Р.Я. Лутфуллин, А.А. Круглов, М.Х. Мухаметрахимов, О.Р. Валиахметов. // Сварочное производство. 2004. №3. С. 17-23.
10. R.Ya. Lutfullin, A.A. Kruglov, R.V. Safiullin, M.Kh. Mukhametrahimov, O.A. Rudenko. // Materials Science and Engineering A 503. 2009. P. 52-54.
11. R.Ya. Lutfullin and M.Kh. Mukhametrakhimov. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2010. 25. P. 142-147.
12. А.В. Логунов, Ю.Н. Шмотин. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин. М.: ООО «Наука и технология». 2013. 256 с.
13. Р.Я. Лутфуллин, М.Х. Мухаметрахимов. // Перспективные материалы. 2009. № 7. С. 189-193.
14. Р.Я. Лутфуллин. // Письма о материалах. 2011. 1(1). С. 59-64.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ И ШЕРОХОВАТОСТИ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ НАСЫЩЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 5ХНМ БОРОМ И МЕДЬЮ

Мэй Шунчи<sup>1</sup>, Лысых С.А.<sup>2</sup>, Хараев Ю.П.<sup>2</sup>, Корнопольцев В.Н.<sup>3</sup>, Хэ Сяо Чжун<sup>4</sup>,  
Лыгденов Б.Д.<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Уханьский текстильный университет

<sup>2</sup>Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления

<sup>3</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН РФ

<sup>4</sup>Zhejiang Xinchang Sanxiong Bearing LTD

эл.адрес: lygdenov59@mail.ru

**Аннотация.** К основным характеристикам качества поверхностного слоя относятся твердость и шероховатость, формирование которых определяется различными факторами технологического воздействия в процессе изготовления. Целью данной работы является исследование формирования диффузионных слоев и высоты микронеровностей (шероховатости) после комплексного насыщения бором и медью поверхности легированной штамповой стали 5ХНМ.

Установлено, что в результате комплексного насыщения поверхности стали 5ХНМ бором и медью в порошковой среде с содержанием меди от 9% до 15% медью, на поверхности получены диффузионные слои толщиной 140-330 мкм. Наибольшая толщина диффузионного слоя до 330 мкм наблюдается при использовании состава с содержанием меди 15%.

Показано, что химико-термическая обработка поверхности стали 5ХНМ с использованием бора и меди приводит к ухудшению шероховатости, при этом взаимосвязи с исходной шероховатостью не отмечено.

**Ключевые слова:** диффузионный слой, комплексное насыщение, бор и медь, микротвердость, шероховатость.

## Введение

Одним из эффективных и действенных методов воздействия на поверхностный слой с целью улучшения физико-механических свойств, является химико-термическая обработка (ХТО), в частности – борирование[1,2]. К настоящему времени в научной литературе достаточно глубоко рассмотрены различные аспекты борирования широкого спектра сталей [3-11].

Целью данной работы является исследование формирования диффузионных слоев и высоты микронеровностей (шероховатости) после комплексного насыщения бором и медью поверхности легированной штамповой стали 5ХНМ.

## Методика исследования

Процесс диффузионного насыщения проводился в порошковой среде. Исследуемые образцы помещали в контейнеры и заполняли насыщающей смесью.

Диффузионное насыщение проводилось в камерной печи при температуре 950°C (1223К), время выдержки составило 4 часа. Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе «Neophot-21». Микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3. Нагрузка на алмазную пирамидку составила 100 грамм.

Для исследования влияния боромеднения на шероховатость поверхности использовались плоские образцы из стали 5ХНМ. Образцы предварительно подвергались механической обработке (фрезерование и шлифование) на различную шероховатость, затем осуществлялось диффузионное насыщение бором и медью. Исследования шероховатости поверхности образцов производили на приборе *SURFTEST SJ-201*.

## Результаты и их обсуждение

Для исследования особенностей формирования диффузионных слоев при комплексном насыщении бором и медью поверхности стали 5ХНМ использовались насыщающие смеси с различным содержанием меди.

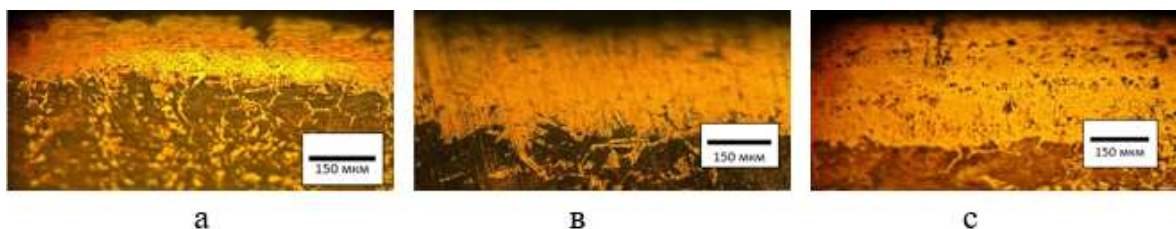


Рис. 1- Микроструктура диффузионного слоя на стали 5ХНМ при различном содержании меди в составе; а - 9% меди; в – 12% меди; с – 15% меди.

Фотографии микроструктур, показанные на рисунке 1, позволяют констатировать наличие сформированного диффузионного слоя. На рисунке 1(а) можем наблюдать диффузионный слой в пределах 130-140 мкм, с достаточно заметной переходной зоной и следами явно выраженной направленной диффузии в сторону подложки. На рисунке 1(в) наблюдается игольчатая структура характерная для боридных слоев и толщиной слоя до 200 мкм. Наибольшая толщина диффузионного слоя до 300-330 мкм, зафиксирована на образцах подвергнутых диффузионному насыщению с наибольшим содержанием меди, при этом структура слоя характеризуется наличием пористых включений. Фотография микроструктуры представлена на рисунке 1(с). Результаты измерения величины диффузионного слоя, представленные на рисунке 1, наглядно демонстрируют, что при изменении содержания меди в смеси с 9% до 15% происходит изменение толщины диффузионного слоя от 140 мкм до 330 мкм.

Результаты показали, что после проведения химико-термической обработки поверхности стали 5ХНМ в порошковой среде, с использованием составов с разным содержанием меди, высота микронеровностей резко увеличивается, т.е. шероховатость поверхности после ХТО в целом заметно ухудшается. При этом, какой-либо корреляции с исходной высотой микронеровностей не отмечается.

### Выводы:

1. Установлено, что в результате комплексного насыщения поверхности стали 5ХНМ бором и медью в порошковой среде с содержанием меди от 9% до 15% медью, на поверхности получены диффузионные слои толщиной до 140-330 мкм. Наибольшая толщина диффузионного слоя до 330 мкм наблюдается при использовании состава с содержанием меди 15%.

2. Анализ микротвердости диффузионного слоя, соответствующей составу, содержащей 15% меди, дает основания говорить о возможности применения финишной обработки со снятием слоя до 200 мкм без значительных потерь свойств, присущих диффузионным слоям.

### Литература:

1. P.A. Dearnley, T. Bell Engineering the surface with boron-based materials. //Surface Engineering. 1985. V.1, No.3. P. 203–217.
2. Л.Г. Ворошнин, Л.С. Ляхович Борирование стали. М.: Металлургия, 1978. 239 с.
3. А.М. Гурьев, Б.Д. Лыгденов, Н.А. Попова и др. Физические основы химико-термоциклической обработки сталей. Барнаул, 2008. 250 с.
4. С.А. Лысых, Ю.П. Хараев, В.Н. Корнопольцев, В.А. Бутуханов Исследование формирования диффузионных слоев на стали 20 при одновременном насыщении бором и медью// Современные наукоемкие технологии. М.: 2018, вып. №9, с. 56-60.
5. 4. Ю. П. Хараев, В. Н. Корнопольцев, С. А. Лысых Определение состава смеси при поверхностном упрочнении стали бором и медью// Ползуновский альманах- 2016.-№4 с.142-144.
6. А.М.Гурьев, Б.Д. Лыгденов, О.А. Власова Совершенствование технологии химико-термической обработки инструментальных сталей //Обработка металлов (технология,

- оборудование, инструменты). 2009. № 1 (42). С. 14-15.
7. А.М. Гурьев, Ю.П. Хараев, А.А. Колядин, О.В. Шаметкина Литые штампы для горячего объемного деформирования и особенности их термической и химико-термической обработки // Литейное производство. 2004. № 1. С. 8.
  8. А.М. Гурьев, Б.Д. Лыгденов, Н.Ю. Малькова Титанирование углеродистых сталей в порошковых смесях, содержащих медь // Металлургия машиностроения. 2004. № 1. С. 28.
  9. А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, А.Г. Иванов, Б.Д. Лыгденов, С.А. Земляков, А.А. Долгоров Структура и свойства упрочненных бором и бором совместно с титаном поверхности штамповых сталей 5ХНВ И 5Х2НМВФ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2010. Т. 7. № 1. С. 27-31.
  10. А.М. Гурьев, Л.Г. Ворошнин, Ю.П. Хараев, Б.Д. Лыгденов, Е.В. Черных Циклическое тепловое воздействие при термической и химико-термической обработке инструментальных сталей // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2. № 3. С. 37-45.
  11. Б.Д. Лыгденов, А.М. Гурьев, Э.В. Козлов, В.А. Бутуханов, Ч. Чжу Формирование диффузионного слоя на рабочей поверхности инструмента, работающего в условиях динамического износа // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 2. С. 117-120.

# ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПОДВЕРГНУТОГО КВД ДО РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЕЙ ДЕФОРМАЦИИ

**М.В. Маркушев, Е.В. Автократова, Ю.Л. Бурдастых,  
С.В. Крымский, О.Ш. Ситдииков**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН*  
mvmark@imsp.ru

**Аннотация.** Образцы  $\varnothing 20$  мм из высокопрочного Al сплава 1965 с одно- и бимодальным распределением выделений по размерам, полученным предварительной термообработкой, были подвергнуты кручению от 0,5 до 10 оборотов под давлением 6 ГПа при комнатной температуре. Проанализировано распределение твердости сплава по радиусу заготовки, изучены кинетика и механизмы его упрочнения в зависимости от степени деформации и гетерогенности исходной структуры. Оценены параметры статической прочности сплава при растяжении при комнатной температуре. Обсуждена роль предварительной упрочняющей обработки (вторичных выделений) и степени деформации при КВД в формировании благоприятного комплекса свойств.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-19-10152 П.

## Введение

Влияние интенсивной пластической деформации (ИПД), реализованной кручением под высоким давлением (КВД) при комнатной температуре, на структуру и механические свойства металлических материалов изучается уже более полувека. Основной целью таких работ являлось достижение предельного диспергирования структуры и упрочнения обрабатываемого материала. Однако, последнее не всегда целесообразно с практической точки зрения, так как часто приводит к неоправданной потере им конструкционной прочности по причине чрезвычайной хрупкости. Представляло интерес выяснить, всегда ли наноструктурирование с помощью КВД обеспечивает такой результат, а также определить какой тип наноструктуры предпочтительнее сформировать с точки зрения повышения конструкционной прочности при обработке сложнелегированных термоупрочняемых сплавов, в которых возможно одновременное двухуровневое наноструктурирование (матрицы и частиц вторых фаз) с целью улучшения комплекса свойств за счет совмещения эффектов деформационного и дисперсионного твердения и зернограничного упрочнения.

## Результаты и обсуждение

С целью наноструктурирования вторых фаз и регламентирования их параметров гомогенизированный слиток промышленного сплава 1965 (Al-8.1Zn-2.2Mg-2.3Cu-0.1Zr-0.27Sc-0.1Mn, вес. %) был подвергнут предварительной закалке и последующему искусственному старению при температуре 170°C в течение 5 часов. В результате такой обработки в закаленных образцах присутствовали когерентные выделения алюминидов Zr и Sc (со средним размером,  $d=25$  нм и плотностью распределения в матрице,  $\rho=2 \times 10^4$  мкм<sup>-3</sup>). В состаренных образцах к ним добавились выделения компактных фаз типа MgZn<sub>2</sub> ( $d=5$  нм и  $\rho=1 \times 10^5$  мкм<sup>-3</sup>), обеспечивая бимодальное распределение вторых фаз по размерам.

Судя по рисунку 1, сплав после закалки демонстрировал твердость около 120 HV («нулевая» точка на рис. 1а), тогда как последующее дисперсионное твердение упрочняло его почти до 160-170 HV (т.е. на 40-50 единиц) (рис. 1б). Твердость сплава, измеренная как на середине радиуса, так и на периферии образцов, подвергнутых КВД до 1 оборота, заметно увеличивалась в обоих состояниях и достигала приблизительно одинаковых значений около 200 HV. При дальнейшем увеличении количества оборотов твердость состаренных образцов практически не изменялась, что означало достижение установившейся стадии деформирования (рис. 1б). Напротив, твердость предварительно закаленных образцов интенсивно росла и к 2-м оборотам достигла около 230 HV на половине радиуса и 250 HV на

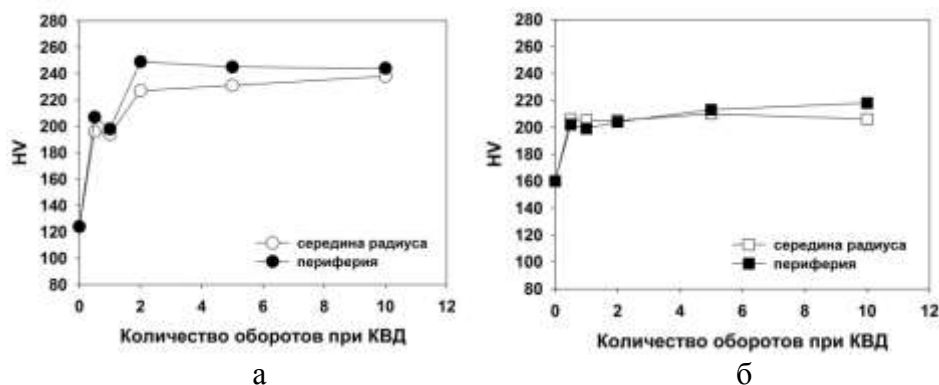


Рис. 1. Изменения микротвердости закаленного (а) и состаренного (б) сплава при КВД

периферии образцов. Затем происходила аналогичная стабилизация твердости, но уже вблизи величины около 240 HV (рис. 1а).

Описанные изменения твердости характеризуют стадийность и кинетику наноструктурирования матрицы сплава в процессе ИПД [1-3] и коррелируют с известными изменениями ее структуры в зависимости от степени КВД [4,5]. Так, сначала в обоих состояниях формировалась близкая по природе дислокационная (ячеистая) структура, которая в дальнейшем слабо изменялась в состаренном сплаве и не приводила к значительным изменениям его твердости, причем вдоль всего радиуса образца. В закаленном сплаве в условиях развитой ИПД (при количестве оборотов более 1) начиналась и затем развивалась фрагментация исходных зерен и непрерывная динамическая рекристаллизация. При этом твердость и на середине радиуса, и на периферии образцов росла как за счет появления новых границ, так и увеличения их разориентировок. Таким образом, КВД состаренного сплава приводило к его деформационному упрочнению за счет формирования наноячеистой структуры, которое было соразмерно по величине эффекту старения. Формирование нанофрагментированной структуры и реализация зернограницного и дислокационного упрочнения при КВД закаленного сплава при сохранении твердорастворного упрочнения, придавали ему большую твердость, причем приблизительно на ту же самую величину - 40-50 HV.

Из результатов статических испытаний при комнатной температуре (Табл. 1) следует, что в отличие от твердости прочностные характеристики при растяжении предзакаленного сплава были выше уже после 0,5 оборота КВД, несмотря на то, что второе состояние было предварительно состарено (упрочнено) перед КВД почти на максимальную прочность. Однако после оборота прочность уменьшилась на 20% в закаленном, и на 10% в состаренном сплаве и сравнивалась в обоих состояниях. Затем прочностные характеристики снова возрастали к 2-м оборотам, приобретая более высокие значения в состоянии после закалки. При этом разница пределов текучести превышала 200 МПа. После 5 оборотов КВД наблюдали уменьшение прочностных характеристик закаленного сплава. Такое поведение было вызвано его охрупчиванием в результате ИПД, выразившемся в одновременном резком снижении относительных удлинений вплоть до нулевых значений. Соответственно, сплав разрушался в упруго-пластической области. Немногим большую пластичность (порядка 1%)

Таблица 1. Механические свойства сплава при растяжении при комнатной температуре

Кол-во оборотов	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
0.5	730 / 685*	780 / 720	8.5 / 9.0
1	590 / 610	640 / 650	9.0 / 7.0
2	900 / 685	960 / 720	2.5 / 6.5
5	- / 770	850 / 810	- / 1.0
10	- / 750	640 / 800	- / 1.0

\* закаленный / состаренный

фиксируют и в состаренном сплаве после 5 об., когда его прочность достигала максимума.

Фрактографический анализ (рис. 2) показал, что разрушение состояний сплава, в которых при КВД формировалась относительно однородная на мезоуровне ячеистая структура (т.е. в состаренном сплаве после всех степеней деформации и в закаленном сплаве до 1 оборота), было преимущественно квазихрупким (рис. 2 а,в). Изломы при этом имели характерное волокнистое строение, большую шероховатость и ямочное строение с частицами вторых фаз различной природы на дне ямок (рис. 2б,г). В большинстве случаев ямки зарождались декогезией в результате разрушения вдоль границы раздела «частица–матрица». В областях, где фаз было меньше, разрушение было преимущественно транскристаллитным, по-видимому, с участием сформированных при ИПД элементов ячеистой структуры. В областях же, где формировались наноразмерные фрагменты ((суб)зерна), разрушение проходило интеркристаллитно хрупко и квазихрупко, с формированием мелкоямочного рельефа с участием вторичных алюминидов переходных металлов. Этот процесс проходил одновременно в нескольких благоприятно ориентированных относительно приложенных напряжений фрагментах, и приводил к одновременному зарождению микротрещин, т.е. отмечалась многоочаговость разрушения образца. В целом разрушение носило смешанный характер: наряду с крупными участками скола отмечались области с интеркристаллитным разрушением по границам нано(суб)зерен, а также области с вязким ямочным разрушением с участием выделений. При этом доля двух первых хрупких составляющих повышалась с количеством оборотов при КВД (рис. 2д,е).

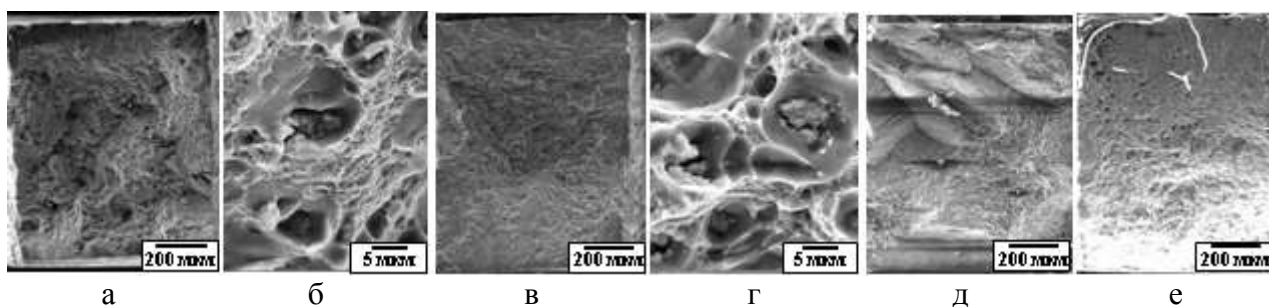


Рис. 2. Статические изломы КВД сплава 1965: (а-г) 1 оборот, (д,е) 10 оборотов; (а,б,д) закаленный, (в,г,е) состаренный сплав

### Заключение

Результаты исследования показали, что формирование при КВД «однородной» наноячеистой структуры более эффективно, чем нанофрагментированной, так как обеспечивает при достаточно высоком (регламентированном) и более однородном упрочнении, сохранение довольно высокой пластичности (и вязкости, соответственно). Напротив, развитие фрагментации и непрерывной динамической рекристаллизации при КВД закаленного сплава и соответствующее наноструктурирование его матрицы на фоне неоднородного упрочнения деформированной заготовки увеличивает долю хрупкой составляющей при разрушении, что приводит к резкому снижению прочности и пластичности при растяжении.

### Литература

1. С. Kobayashi, Т. Sakai, А. Belyakov, Н. Miura // *Phil. Mag. Let.* 2007. 87. P. 751-766.
2. О.Ш. Ситдигов // *Письма о материалах.* 2015. 5. С.74-81.
3. О. Sitdikov, Е. Avtokratova, Т. Sakai // *J Alloys Compd.* 2015. 648. P. 195-204.
4. О. Sitdikov, S. Krymskiy, М. Markushev, Е. Avtokratova, Т. Sakai // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2012. 31. P. 62-67.
5. М.В. Маркушев, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдигов // *Письма о материалах.* 2017. 7. P.459-464.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПРОВОДОВ ИЗ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

**А.В. Нохрин<sup>1</sup>, Я.С. Шадрин<sup>1</sup>, В.Н. Чувильдеев<sup>1</sup>, В.И. Копылов<sup>1,2</sup>, А.А. Бобров<sup>1</sup>,  
Н.Н. Берендеев<sup>1</sup>, А.В. Пискунов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

<sup>2</sup> *Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси  
nokhrin@nifti.unn.ru*

**Аннотация.** Исследована термическая стабильность композитной проволоки из микролегированных алюминиевых сплавов, определены температурно-временные интервалы термической стабильности мелкозернистой структуры алюминиевой проволоки. Исследованы процессы диффузии меди из оболочки в проволоку, а также процессы рекристаллизации в самой алюминиевой проволоке, полученной методом совместного волочения. Изучено влияние отжига на механические свойства композитной проводниковой алюминиевой проволоки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-19-00672.

## Введение

Важной задачей современной электротехники является замена медных проводов на алюминиевые при условии сохранения того же уровня термической стабильности, высокой электропроводности и прочности при повышенных температурах. Особенно сложной является задача обеспечения данных характеристик в случае композитных малогабаритных проводов со структурой «алюминиевый провод – оболочка», когда длительная выдержка при повышенных температурах приводит к интенсивной диффузии меди или серебра из оболочки в алюминиевый провод, что приводит к его охрупчиванию. В ряде случаев это приводит к необходимости использовать различные буферные подслои, препятствующие диффузии атомов меди или серебра в алюминиевый провод.

Целью работы является исследование термической стабильности мелкозернистых микролегированных алюминиевых сплавов и малогабаритных композитных проводов, изготовленных из данных алюминиевых сплавов.

## Экспериментальные результаты

Исследовалась структура малогабаритных алюминиевых композитных проводов диаметром 0.2-0.5 мм «металлическая оболочка – алюминиевая жила», полученных путем совместной прокатки в ручьях при комнатной температуре. В качестве базовых материалов выступали микролегированные безмагниевого алюминиевые сплавы с различным содержанием скандия, циркония, гафния и иттербия. Образцы сплавов размером 22×22×200 мм получали методом индукционного литья, с помощью литейной машины INDUTHERM VTC-200. В качестве материала оболочки выступала высокочистая медь. Малогабаритные композитные провода получали методом совместной раскатки при комнатной температуре.

При изучении разрывной прочности проволоки была использована универсальная разрывная машина Lloyd Instruments LR5KPlus. Для получения статистически достоверных результатов проводились испытания не менее чем трех образцов в каждой серии.

Для проведения сравнительных исследований использовался промышленно выпускаемый компанией «FSP one» (Франция) малогабаритный алюминиевый композитный провод (диаметром 0.126-0.129 мм) имеющий медное покрытие (оболочку) и серебрянный подслой. Полученные образцы проводов подвергали отжигам в запаянных стеклянных капсулах для изучения термической стабильности структуры и механических свойств проводов, а также исследования кинетики диффузии меди в поверхность мелкозернистого алюминиевого провода.



Проведенные исследования показали, что в промышленном проводе в исходном состоянии наблюдается интенсивная взаимная диффузия меди в серебряный буферный подслои, а также взаимная диффузия алюминия в серебряный подслои и диффузия серебра в поверхность алюминиевого провода. Микротвердость поверхностного слоя композитного провода оказывается на 20-25% выше, чем микротвердость центральной части.

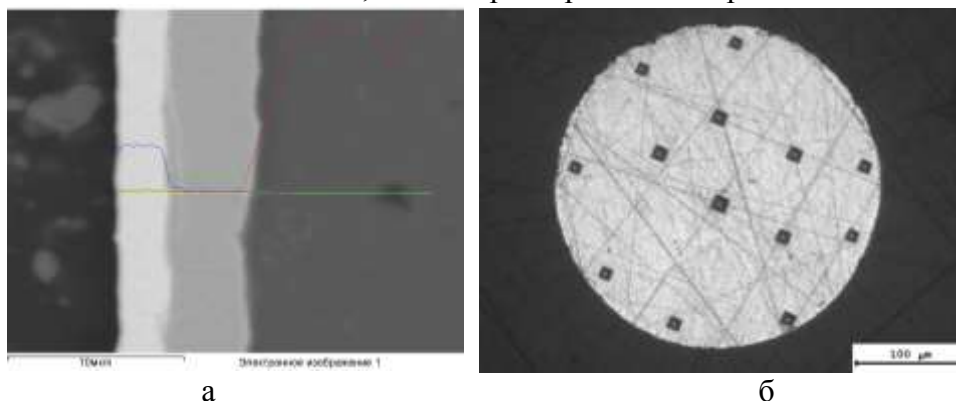


Рис. 1. Результаты энергодисперсионного микроанализа (а) и измерения микротвердости (б) поверхностных слоев композитного провода фирмы «FSP one» (Франция)

Показано, что длительный отжиг при температурах 180-220 °С приводит к диффузии меди и серебра в поверхность алюминиевой проволоки. Исследовано влияние температуры и времени отжига на микротвердость, прочность и пластичность промышленных композитных проводов. Показано, что длительный (более 1 тыс. часов) отжиг приводит к резкому снижению прочности и микротвердости композитного провода.

Методом индукционного литья были получены алюминиевые сплавы с суммарным содержанием редкоземельных и переходных металлов менее 0.4 вес.%. В качестве базового материала выступал сплав Al-0.4%Zr, в котором часть циркония (0.1, 0.2, 0.3%Zr) последовательно заменялась микродобавками 0.1%Sc, 0.1%Hf и 0.1%Yb. Режимы литья и химический состав сплава выбирали исходя из задачи минимизации объемной доли первичных частиц  $Al_3(Zr, PЗЭ, ПМ)$ , которые могли бы причиной обрыва проволоки при холодной прокатке. Для выбора предельно допустимой концентрации с шагом 0.03-0.05 вес.% варьировали концентрацию выбранного легирующего элемента в чистом алюминии при выбранных режимах литья и фиксировали наличие и размер частиц в трех сечениях слитка по высоте – низ слитка, центральная часть и верхняя часть (вблизи прибыли).

Обобщение полученных результатов показывает, что для большинства сплавов наличие первичных частиц является следствием частичного распада твердого раствора еще на стадии кристаллизации. Это приводит к снижению величины удельного электросопротивления ( $УЭС$ ) сплава - величина  $УЭС$  сплавов оказывается ниже теоретической величины  $УЭС(\rho_{th})$ , рассчитанной с использованием правила аддитивности.

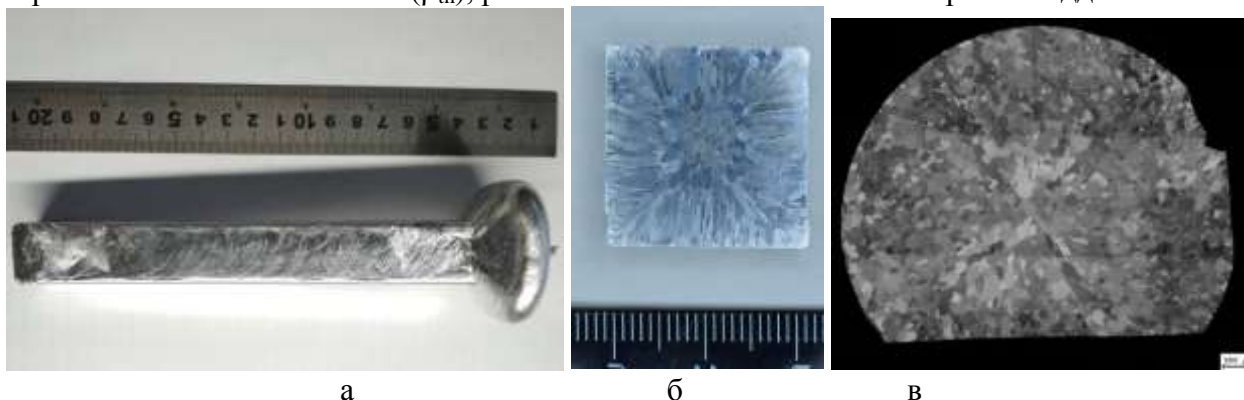


Рис. 2 Фотография слитка Al-0.3Zr-0.1Yb (а), типичная макроструктура поперечного сечения в состоянии после литья (б) и проковки с последующим отжигом (в)

Для устранения ликвационной неоднородности и обусловленной ею неоднородности химического состава и параметров микроструктуры, приводящих к снижению технологической пластичности сплавов, слитки подвергались интенсивной пластической деформации с последующим рекристаллизационным отжигом (рис. 2в). После этого полученные сплавы подвергали холодной прокатке в ручьях.

Механические испытания проводов на растяжение при комнатной температуре показывают, что их прочность достаточно велика – предел прочности проводов из новых сплавов превышает 500 МПа в состоянии после волочения. На диаграммах деформации стадия устойчивого пластического течения практически отсутствует, что свидетельствует о низкой пластичности наклепанного металла. После испытания на длительную термостойкость при температуре 200 °С прочность провода существенно снижается, но демонстрирует весьма высокие пластические характеристики, свидетельствующие об отсутствии охрупчивающего действия диффузии меди из буферного слоя.

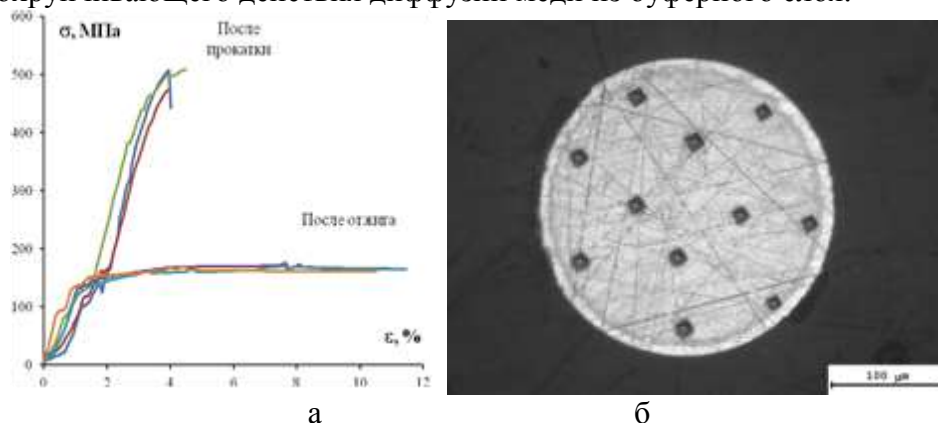


Рис.3 Диаграммы растяжения образцов малогабаритных проводов (а) и распределение микротвердости по сечению экспериментальных образцов малогабаритных проводов, изготовленных из новых алюминиевых сплавов

### Заключение

Проведены исследования термической стабильности структуры и механических свойств малогабаритных композитных проводов «микролегированный мелкозернистый алюминиевый сплав – медная оболочка». Показано, что сплавы обладают высокой термической стабильностью при длительной изотермической выдержке в интервале температур 180-220 °С. Установлено, что в процессе изотермического отжига протекают процессы рекристаллизации, приводящие к снижению механических свойств проволоки. Интенсивность диффузии меди в поверхностные слои алюминиевой проволоки незначительна. На основании проведенных исследований предложена методика прогноза термической стабильности малогабаритных композитных проводов при длительных изотермических выдержках.

### Благодарности

Авторы благодарят В.В. Захарова (АО «ВИЛС», г. Москва) за рекомендации к выбору составов и режимов литья алюминиевых сплавов.

## АККУМУЛИРУЮЩАЯ ИНТЕНСИВНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ КРУЧЕНИЕМ

Д.В. Гундеров<sup>1,2</sup>, Д.А. Хасанова<sup>2</sup>, С.Д. Гундерова<sup>2</sup>, В.В. Астанин<sup>2</sup>,  
А.А. Чуракова<sup>1,2</sup>, И.А. Рамазанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Россия, Уфа

<sup>2</sup>Уфимский Государственный Авиационный Технический Университет, Уфа  
dimagun@mail.ru

**Аннотация.** Как показывают исследования, при интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) твердых или хорошо упрочняемых металлов и сплавов, включая объемные металлические стекла (ОМС), реально достигаемая деформация значительно меньше, чем ожидаемая. Авторами предложен новый метод – “Аккумулирующая Интенсивная Пластическая Деформация Кручением (АК ИПДК)” для достижения высоких степеней деформации на твердых материалах, включая ОМС.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-БРИКС 19-58-80018.

Как показывают исследования [1-4], при интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) твердых или хорошо упрочняемых металлов и сплавов, включая объемные металлические стекла (ОМС), реально достигаемая деформация  $\gamma$  значительно меньше, чем ожидаемая, предсказываемая формулой  $\gamma = 2\pi nR/h$  (1)[4]. Такое несоответствие можно объяснить эффектом «проскальзывания» бойков по поверхности образца при ИПДК твердых и деформационно-упрочняемых материалов.

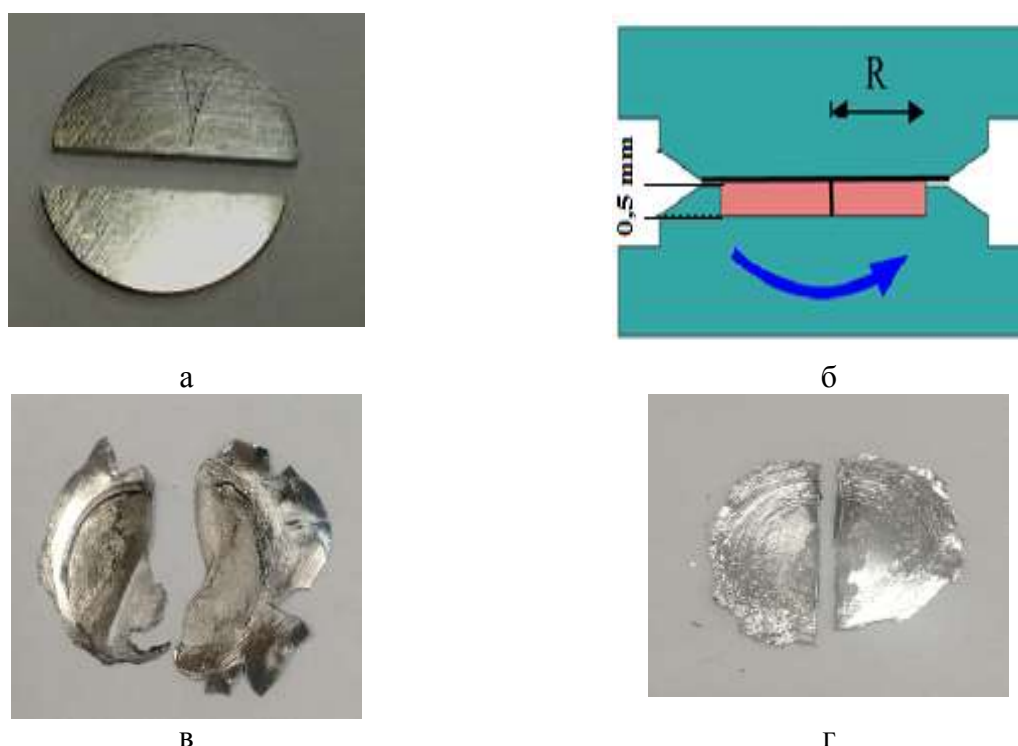


Рис. 1. а - две половинки диска для совместного ИПДК, б - схема совместного ИПДК, в - две половинки стали 10 после совместного ИПДК  $n = 1/4$ , г - две половинки стали 10 после совместного ИПДК  $n = 5 + \text{резка} + n = 1/4$

Для определения реально достигаемой степени деформации кручением две половинки диска (рис. 1, а) были подвергнуты совместному ИПДК на  $90^\circ$  ( $n=1/4$ ) по схеме (рис. 1, б) [3]. На рис. 1 в представлены половинки исходной стали 10, подвергнутые совместному ИПДК на  $n=1/4$  оборота. Образец получил относительно реально высокую степень сдвиговой деформации при ИПДК (по сдвигу нижней поверхности половинки относительно верхней).

Во втором эксперименте диск стали 10 был сначала подвергнут ИПДК 5 оборотов, затем образец был разрезан и полученные половинки были подвергнуты совместному ИПДК на  $n=1/4$  оборота. Но сдвига нижней поверхности половинки относительно верхней поверхности не произошло, т.е. деформация ИПДК не реализовывалась из-за эффекта проскальзывания, поскольку уже на начальных этапах при ИПДК  $n=5$  образец стали упрочнился. Таким образом, при ИПДК, в частности стали 10, после некоторого числа оборотов наковален происходит столь сильное упрочнение материала, что начинается проскальзывание и при дальнейшем росте количества оборотов деформация сдвигом прекращается. На твердых материалах, в частности Zr-ОМС, деформация сдвигом не реализуется уже на начальных этапах ИПДК [3].

Авторами предложен новый метод – аккумулярующая интенсивная пластическая деформация кручением (АК ИПДК) [5] для достижения высоких степеней деформации на твердых материалах, включая ОМС. При схеме аккумулярующей ИПДК дисковый образец подвергается нескольким циклам деформации по схеме (рис. 2): «ИПДК  $n=1$  оборот наковален → резка образца на части → осадка сложенных в стопку частей на бойках и последующее ИПДК с  $n=1$ » (либо другим числом оборотов наковален). Такие циклы могут повторяться несколько раз. В результате материал получает значительную суммарную деформацию осадкой и кручением, поскольку в процессе осадки образец заведомо получает значительную степень деформации. На последнем этапе сегменты, уложенные в стопку, подвергаются ИПДК с большим количеством оборотов ( $n \geq 3$ ) за счет чего происходит консолидация образца в монолитный диск (как это наблюдается при ИПДК - консолидации аморфных лент и порошков [5,6]). В докладе представлены первые результаты действия АК ИПДК на объемное металлическое стекло (ОМС) на основе Zr (ОМС  $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ), интерметаллидный сплав на основе Zr (получен отжигом ОМС  $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ), а также сталь 10.

Полученные данные однозначно свидетельствуют, что структура ОМС в результате действия АК ИПДК трансформируется значительно сильнее (наблюдается больший сдвиг и прирост уширения аморфного гало на рентгенограмме), чем при обычном ИПДК с аналогичным числом оборотов ( $n=5$ ).

Обычное ИПДК кристаллического интерметаллидного сплава на основе Zr приводит к размытию пиков на рентгенограмме, их слиянию, что свидетельствует об измельчении структуры, наклепе и частичной аморфизации в результате ИПДК. На рентгенограмме интерметаллидного сплава, подвергнутого аккумулярующей ИПДК, кристаллические пики отсутствуют, а наблюдаются только широкие аморфные гало, что свидетельствует о значительной деформационно-индуцированной аморфизации структуры. Эффект аморфизации при ИПДК некоторых интерметаллидных сплавов, и роста степени аморфизации с ростом степени ИПДК хорошо известен [4]. Таким образом, метод аккумулярующей ИПДК более эффективно трансформирует структуру кристаллического состояния. Отметим, что микротвердость интерметаллидного кристаллического состояния, как и исходного ОМС, довольно высока ( $H_v > 5000$  МПа), что вызывает проскальзывание и затрудняет деформацию образцов при обычном ИПДК. Тогда как на этапе осадки при аккумулярующей ИПДК материал заведомо получает деформацию.

ИПДК и АК ИПДК по различным режимам были подвергнуты образцы стали 10. Эксперимент совместного кручения двух половинок стали 10 по схеме [3] показал, что если на начальных этапах ИПДК с  $n=1/4$  кручение еще реализуется, то при ИПДК с  $n=5$  кручение материала не реализуется из-за упрочнения стали 10 ( $H_v > 5000$  МПа) и эффекта проскальзывания. Данные РСА, ПЭМ, РЭМ однозначно свидетельствуют о более сильном измельчении структуры стали 10 в результате АК ИПДК.

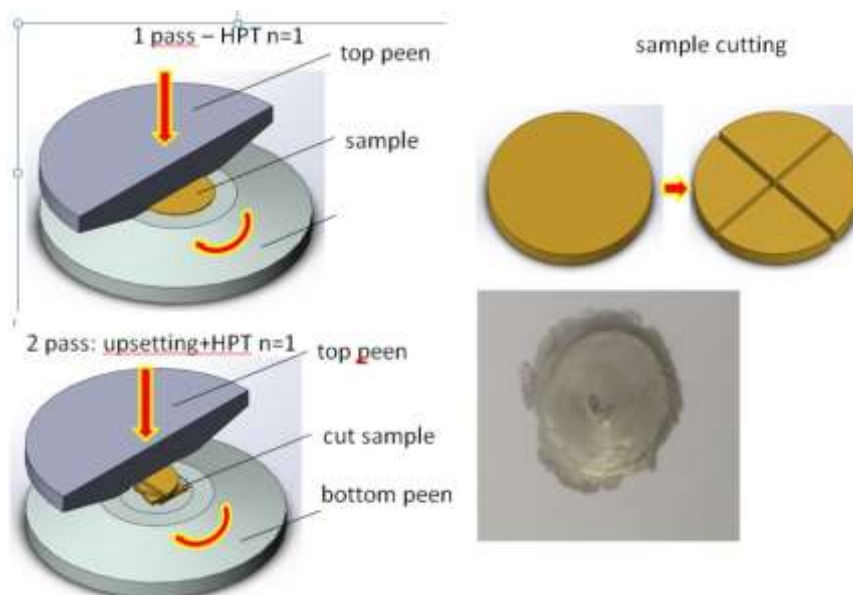


Рис. 2. Схема «Аккумуляционной ИПДК» и фото полученного по этой схеме образца из ОМС

### Заключение

Таким образом, аккумуляционная ИПДК более эффективно трансформирует структуру твердых металлических материалов, чем обычное.

### Литература

1. Z. Kovács, E. Schafler, P. Szommer, Á. Révész // Journal of Alloys and Compounds. 2014. 593. pp. 207–212.
2. W. Dmowski, Y. Yokoyama, A. Chuang, Y. Ren, M. Umemoto, K. Tsuchiya, A. Inoue, T. Egami // Acta Materialia. 2010. 58.
3. D.V. Gunderov, A.A. Churakova, E.V. Boltynjuk, E.V. Ubyivovk, E.V. Astanin, R.N. Asfandiyarov, R.Z. Valiev, W. Xioang, J.T. Wang // Journal of Alloys and Compounds. 2019. 800. pp. 58-63.
4. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2014.
5. D.V. Gunderov, A.A. Churakova, V.V. Astanin, R.N. Asfandiyarov, H. Hahn, R.Z. Valiev // Mater. Lett. 2020. 261. 127000.
6. A.M. Glezer, R.V. Sundeev, A.V. Shalimova // Doklady Physics. 2011. 56. pp. 476–478.

# УПРОЩЕННОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ КОНТАКТНОЙ ЗАДАЧИ ОБ ИНДЕНТИРОВАНИИ КОНИЧЕСКИМ ШТАМПОМ ПОЛУПРОСТРАНСТВА С ПОКРЫТИЕМ

**С.М. Айзикович, А.С. Васильев, Е.В. Садырин**

*Донской государственный технический университет, ДГТУ*  
saizikovich@gmail.com

**Аннотация.** Построено приближенное решение контактной задачи о вдавливании конического штампа в упругое изотропное полупространство с покрытием. Решение применимо для однородных, многослойных и функционально-градиентных покрытий. Решение задачи получено с помощью двухстороннего асимптотического метода в аналитическом виде. Аппроксимация трансформанты ядра интегрального уравнения найдена в виде отношения двух квадратичных функций и содержит всего один параметр, что упрощает схему построения решения по сравнению с общим случаем, в котором используется произведение дробно-квадратичных функций.

Работа выполнена при поддержке гранта Правительства Российской Федерации № 14.Z50.31.0046.

## Введение

Большинство современных наноиндентометров снабжены программным обеспечением, позволяющим интерпретировать результаты эксперимента [1]. В основе этого программного обеспечения заложены методы, базирующиеся на математических моделях, использующих решения классических контактных задач для изотропных однородных материалов. Эти методы позволяют определить упругие модули объемных материалов [2], и лишь в некоторых случаях – покрытий [3]. Однако, они могут принципиально занижить или завысить искомые значения характеристик при достаточно большом различии модулей упругости покрытия и подложки. В настоящей работе разработана модель индентирования покрытий, в том числе тонких и при значительном отличии упругих свойств покрытия и подложки. Использование двухстороннего асимптотического метода [4,5] с использованием упрощенной однопараметрической аппроксимации позволяет получить приближенное решение задачи в явном аналитическом виде, при этом максимально упростив схему численных вычислений, что важно для инженерных расчётов. Данная работа продолжает начатые авторами ранее разработки упрощенных решений контактных задачи об индентировании.

## Основные результаты и выводы

В ходе исследования получены в упрощенном виде формулы для расчёта важнейших характеристик контакта: силы вдавливания штампа  $P$ , глубины  $\delta$  и жёсткости индентирования  $S$ . Полученные результаты иллюстрируются численными примерами для ряда однородных и функционально-градиентных покрытий с различными соотношениями упругих модулей в покрытии и подложке, законов неоднородности и значений характерного геометрического параметра задачи – безразмерной толщины покрытия  $\lambda$ . Для анализа точности проведено сравнение результатов, полученных с помощью упрощенных формул, и результатов, полученных с помощью максимально точных аппроксимаций трансформанты ядра. Обнаружено, что максимальная погрешность упрощенных формул для всех рассмотренных покрытий не превышает погрешности аппроксимации трансформанты ядра. Показаны диапазоны значений параметра  $\lambda$ , в которых погрешность максимальна. Видно, что во многих случаях для моделирования индентирования образца с покрытием упрощенные решения позволяют получить высокую точность результатов.

Приведен подробный анализ диапазонов геометрических и упругих параметров, для которых наличие покрытия существенно влияет на контактные характеристики. Эти результаты помогают оценить, можно ли использовать классическое решение Снеддона при

определении упругих свойств из эксперимента по индентированию или следует использовать более сложные модели, учитывающие отклик как покрытия, так и подложки.

Также детально проанализирована точность упрощенного решения. В качестве иллюстрации на рисунках 1–3 изображены графики погрешности упрощенных формул для силы вдавливания штампа, глубины и жёсткости индентирования для однородных покрытий. Параметр  $\beta$  характеризует отношение эффективного модуля упругости подложки к эффективному модулю упругости покрытия. Эти графики позволяют проследить в каких именно диапазонах значений параметра  $\lambda$  сосредоточена погрешность. В частности, видно, что погрешность имеет три пика. Важно заметить, что эти диапазоны зависят от способа подбора коэффициентов аппроксимации. Также видно, что максимальная погрешность, наблюдается в очень узком диапазоне значений  $\lambda$ .

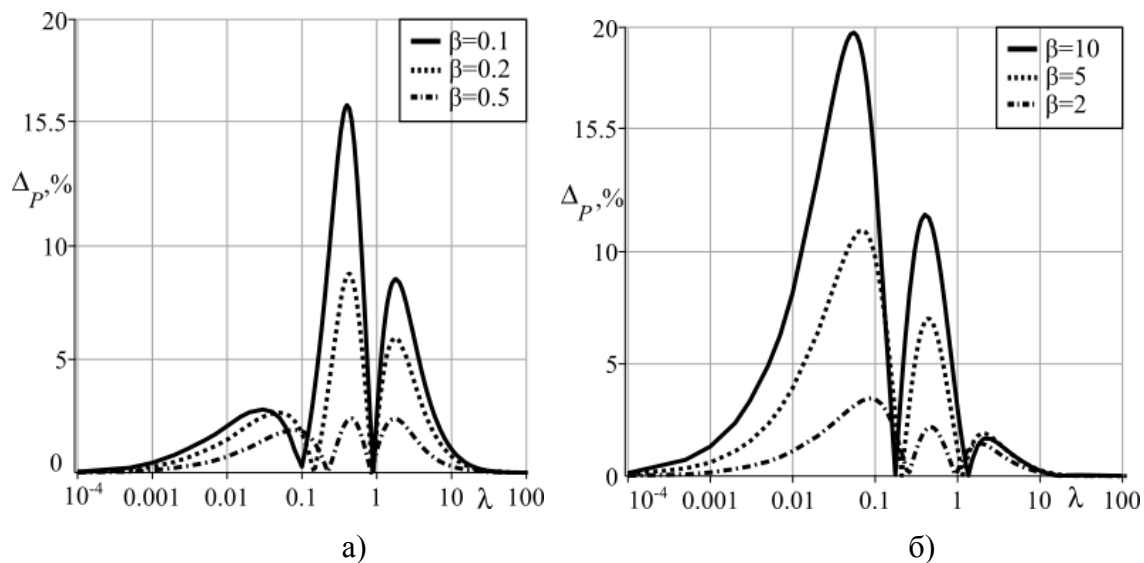


Рисунок 1. Погрешность упрощенного выражения для вдавливающей силы при а)  $\beta=0.1, 0.2, 0.5$ ; б)  $\beta=2, 5$  и  $10$

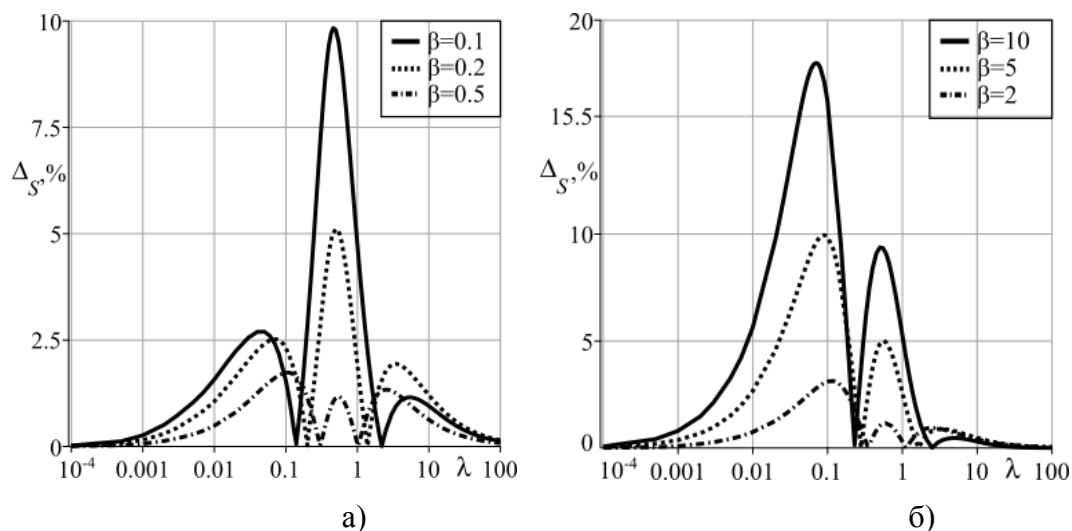


Рисунок 2. Погрешность упрощенного выражения для жесткости индентирования при а)  $\beta=0.1, 0.2, 0.5$ ; б)  $\beta=2, 5$  и  $10$

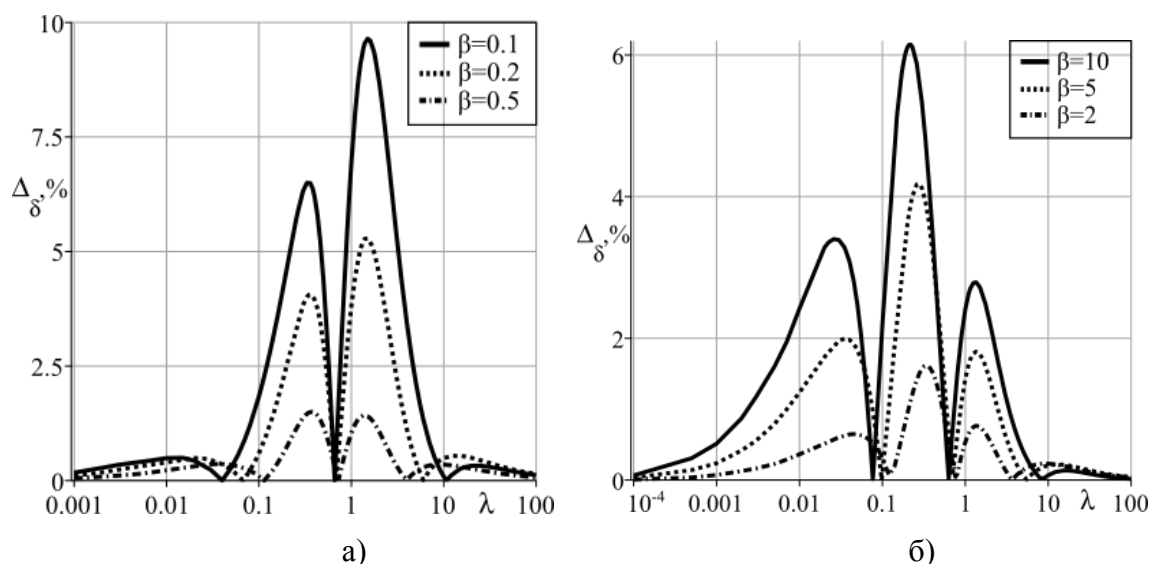


Рисунок 3. Погрешность упрощенного выражения для глубины индентирования при а)  $\beta=0.1, 0.2, 0.5$ ; б)  $\beta=2, 5$  и  $10$

Анализ показал высокую точность упрощенных выражений для соотношений между жесткостью, глубиной индентирования, а также силой и радиусом контакта при любом значении относительной толщины покрытия даже в том случае, когда модули упругости покрытия и подложки различаются на порядок. Упрощенное распределение контактных напряжений обладает высокой точностью при относительно небольшом соотношении модулей упругости покрытия и подложки. Если отношение модулей упругости велико, то упрощенное распределение контактных напряжений может оказаться неточным, особенно в диапазоне  $0,1 < \lambda < 1$  и при меньших значениях  $\lambda$  в небольших окрестностях вблизи центра и границы области контакта.

Использование упрощенных решений позволяет существенно упростить численные расчеты и проведения анализа результатов. Результаты работы могут быть применены для описания эксперимента по наноиндентированию материалов с покрытиями коническим индентором и индентором Берковича.

### Литература

1. Ю.И. Головин. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 311 с.
2. W.C. Oliver, G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // Journal of materials research. 1992. Vol. 7. № 6. P. 1564–1583.
3. M.G. Veprék-Heijman, S. Veprék, S. The deformation of the substrate during indentation into superhard coatings: Bückle's rule revised // Surf Coat Technol, 2015. Vol. 284. P. 206–214.
4. С.М. Айзикович. Асимптотическое решение одного класса парных уравнений // ПММ. 1990. Т. 54. С. 872–877.
5. A.S. Vasiliev, S.S. Volkov, A.A. Belov, S.Yu. Litvinchuk, S.M. Aizikovich. Indentation of a hard transversely isotropic functionally graded coating by a conical indenter // International Journal of Engineering Science. 2017. Vol. 112. P. 63–75.



# ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ПСЕВДО- $\alpha$ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

А.В. Нохрин<sup>1</sup>, В.Н. Чувильдеев<sup>1</sup>, В.И. Копылов<sup>1,2</sup>, М.М. Востоков<sup>1</sup>, М.К. Чегуров<sup>1</sup>,  
К.В. Лихницкий<sup>1</sup>, Н.Н. Берендеев<sup>1</sup>, А.А. Мурашов<sup>1</sup>, П.А. Андреев<sup>1</sup>, Д.А. Гудзь<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

<sup>2</sup> *Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси*  
nokhrin@nifti.unn.ru

**Аннотация.** Методом электроимпульсного плазменного спекания проведена диффузионная сварка ультрамелкозернистых (УМЗ) образцов титанового псевдо- $\alpha$  сплава ПТ-3В. Показано, что разрушение сваренных УМЗ образцов в условиях горячей солевой коррозии (ГСК) имеет двухстадийный характер – на первом этапе развивается межкристаллитная коррозия (МКК), которая затем переходит в язвенную коррозию. Установлено, что стойкость против МКК сварных швов определяется концентрацией ванадия на границах зерен, размером и объемной долей частиц  $\beta$ -фазы, а также наличием пор в сварном соединении. Показано, что образцы УМЗ сварных соединений имеют более высокую твердость и стойкость против ГСК чем крупнозернистые образцы.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки России № 0729-2020-0060.

## Введение

В настоящее время титановые псевдо- $\alpha$  сплавы систем Ti-Al-V широко используются в судостроении, ядерной энергетике и др. Формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в титановых сплавах с использованием методов интенсивной пластической деформации является одним из перспективных способов повышения эксплуатационных характеристик. Одной из проблем, стоящих на пути внедрения титановых УМЗ сплавов в промышленность, является задача их сварки. Широко используемые аргоно-дуговая или электронно-лучевая сварка не позволяют сохранить УМЗ структуру.

Одним из наиболее опасных процессов для титановых сплавов в ядерной энергетике и морской авиации является горячая солевая коррозия (ГСК). Она возникает при наличии солевых отложений на поверхности изделий, работающего при повышенных температурах. ГСК титановых сплавов представляет собой многостадийный процесс разрушения, протекающий в условиях воздействия повышенных температур, коррозионно-агрессивной среды (солей) и кислорода.

Целью работы является изучение особенностей разрушения сварных соединений УМЗ образцов сплава Ti-5Al-2V марки ПТ-3В в условиях ГСК и, в частности, на изучение влияния параметров микроструктуры сварных образцов на сопротивление ГСК.

## Экспериментальные результаты

Объектом исследования являлся псевдо- $\alpha$  сплав ПТ-3В (Ti-4.73%Al-1.88V). УМЗ структура формировалась методом равноканального углового прессования (РКУП). Электроимпульсная диффузионная сварка образцов проводилась на установке Dr. Sinter SPS-625. Скорость нагрева  $V_n$  варьировалась от 10 до 350 °C/мин, приложенное давление  $P$  - от 50 до 100 МПа, время обработки - от 0 до 90 мин. Сварка проводилась в  $\alpha$ -области (600 °C), вблизи границы  $\alpha$ - $\beta$ -фазового перехода (700 °C), в начале двухфазной ( $\alpha$ + $\beta$ )-области (800 °C) и в  $\beta$ -области (1030, 1140 °C). Сварка проводилась в вакууме, без использования графитовых пресс-форм, что приводило к формированию касательных напряжений, действующих перпендикулярно оси приложения одноосного давления.

Измерения микротвердости  $H_v$  проводили вдоль и поперёк сварного соединения на твердомере Duramin Struers 5. Испытания на ГСК проводили в смеси кристаллических солей NaCl и KBr, при температуре 250 °C в течение 500 ч, в условиях доступа кислорода. Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата Р-8 в водном растворе 10% HNO<sub>3</sub> + 0.2% HF.

Исследования макроструктуры показывают, что на краях крупнозернистых (КЗ) образцов сваренных при низких давлениях, низких температурах или повышенных скоростях нагрева присутствуют стыковые непровары, размер которых составляет ~50-70 мкм. В вершине макродефектов располагаются крупные поры, объемная доля которых уменьшается при удалении от края образца (от области максимальных растягивающих напряжений). На остальной (большей) площади сварного соединения присутствуют микропоры, объемная доля которых зависит от режима сварки. Отметим, что малая объемная доля макро- и микропор наблюдается в случае диффузионной сварки КЗ образцов в интервале температур 700-800 °С и при низких напряжениях (50 МПа). В швах УМЗ сплавов стыковые макродефекты практически отсутствуют, объемная доля пор мала.

Варьирование основных параметров сварки не оказывают заметного влияния на средний размер зерна КЗ образцов. Структура сплава вблизи сварного соединения характеризуется крупнозернистой  $\alpha/\alpha'$ -структурой. Наиболее интенсивное выделение частиц  $\beta$ -фазы наблюдается по границам вытянутых зерен  $\alpha'$ -фазы, причем объемная доля частиц  $\beta$ -фазы в металле сварного соединения оказывается больше, чем в исходном КЗ сплаве. Увеличение скорости нагрева, величины приложенного давления и времени выдержки приводит к снижению среднего размера частиц  $\beta$ -фазы.

Увеличение температуры сварки от 600 °С до 800 °С приводит к увеличению среднего размера зерна УМЗ сплавах от 4.8 мкм до 6.9 мкм, что в 3-4 раза меньше, чем средний размер зерна в сварных соединениях КЗ образцов. На границах зерен присутствуют единичные частицы  $\beta$ -фазы размером ~2-3 мкм. Увеличение температуры сварки и повышение времени изотермической выдержки приводит к увеличению размера частиц  $\beta$ -фазы и размера зерен. Увеличение скорости нагрева не оказывает заметного влияния на размер частиц  $\beta$ -фазы, но приводит к уменьшению среднего размера зерна в сплаве.

Солевые отложения на поверхности образцов после испытаний на ГСК представляют собой смеси NaCl, оксидов титана ( $TiO_2$ ,  $TiO$ ) и глинозема, а также фаз на основе ванадия ( $VO_{1.15}$ ,  $V_2Ti_3O_9$ ) и  $Al_3V$ . Продукты коррозии (солевые отложения) на образцах, полученных ЭИПС при температурах выше 1000 °С, также состояли из NaCl,  $TiO_2$ ,  $TiO$  и оксида алюминия, но вместо фаз на основе ванадия ( $VO_{1.15}$ ,  $V_2Ti_3O_9$ ,  $Al_3V$ ) были обнаружены алюминий-содержащие фазы (фаза  $TiAl_2Cl_8$ ,  $AlTi_3$ ), а также следы  $VO_2$ . Важно отметить, что РФА в продуктах коррозии КЗ образцов были обнаружены пики оксида ванадия, который отсутствовал в продуктах коррозии УМЗ образцов.

Результаты исследований макроструктуры сварных соединений показывают, что механизмы коррозионного разрушения металла в зоне сварного соединения и вдали от него различны. В области сварного соединения КЗ сплавов имеет место комбинация язвенной и щелевой коррозии, причем глубина щелевой коррозии вдоль сварного соединения определяется пористостью шва. В случае высокопористых швов, полученных по неоптимальным режимам сварки, глубина коррозии может превышать 300 мкм.

Вдали от сварных соединений КЗ сплавов наблюдается сочетание межкристаллитной коррозии (МКК) и язвенной коррозии. Самые крупные коррозионные язвы были равномерно распределены по всей площади образца. Наиболее интенсивное коррозионное разрушение наблюдается в области  $\alpha'$ -фазы с увеличенной объемной долей частиц  $\beta$ -фазы. Это обуславливает неоднородный характер распределения коррозионных дефектов по поверхности металла. Отметим, что часто под крупными коррозионными язвами наблюдается МКК. Это позволяет предположить, что ГСК имеет двухстадийный характер - на первом этапе происходит МКК в мелкозернистых областях  $\alpha'$ -фазы, а затем развивается язвенная или равномерная коррозия.

Величина приложенного давления и время изотермической выдержки под давлением, когда процессы пластической деформации интенсивно протекают в образцах, наиболее существенно влияют на глубину коррозионных дефектов в сварных соединениях КЗ образцов. Отметим также, что размеры коррозионных дефектов в сваренных КЗ образцах оказались меньше, чем в сплаве ПТ-ЗВ в исходном состоянии (до диффузионной сварки).

В случае диффузионной сварки УМЗ сплавов щелевая коррозия наблюдалась только в случае сварных соединений только с повышенной пористостью. Вдали от линии сварного соединения наблюдалась одновременная МКК и язвенная коррозия. Увеличение времени и температуры сварки привело к увеличению глубины коррозионных дефектов в УМЗ сплавах. В случае низких температур сварки, низких скоростей нагрева и низкого давления глубина коррозионных дефектов оказалась достаточно мала и не превышала глубины дефектов МКК в УМЗ сплаве после РКУП. Режим сварки в диапазоне «средних» температур нагрева (700 °С, вблизи границы ( $\alpha + \beta$ )-области) при малых нагрузках (50 МПа) и при скорости нагрева 10 °С/мин является наиболее оптимальным - средняя глубина коррозионных дефектов составляла ~ 110–130 мкм, что в 1.5-2 раза меньше, чем глубина коррозионных язв в КЗ образцах, а крупные дефекты швов и щелевая коррозия отсутствовали.

Исследования микротвердости показали, что режимы диффузионной сварки не оказывают существенного влияния на микротвердость  $H_v$  сварных соединений и основного металла КЗ сплава. Микротвердость КЗ сплава вдали от линии сварки находилась в диапазоне 2.4-2.6 ГПа. Повышенные значения микротвердости сварных соединений по сравнению со сплавом ПТ-3В в исходном состоянии (~2.1-2.2 ГПа) связаны с деформационным упрочнением, которое испытывают образцы в ходе диффузионной сварки под давлением. Этот вывод косвенно подтверждается заметным увеличением микротвердости шва до 2.7 ГПа в случае сварки под давлением 100 МПа.

Микротвердость металла сварных соединений и вдали от линии соединения в УМЗ образцах превышала микротвердость КЗ образцов на ~0.4-0.8 ГПа. Самые высокие значения микротвердости (3.0-3.2 ГПа) наблюдались в УМЗ образцах, полученных при низких температурах, высоких скоростях нагрева и малых временах выдержки. Обобщение результатов показывает увеличение скорости нагрева до 350 °С/мин позволяет сформировать УМЗ структуру с низкой пористостью и повышенной твердостью (2.9-3.1 ГПа) сварных швов.

Таким образом, наиболее предпочтительным является высокоскоростной нагрев (350 °С/мин) до температуры, близкой к температуре фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  (700 °С), при давлении 50 МПа, без выдержки ( $t = 0$  мин). Это позволяет сформировать мелкозернистую структуру с одновременно повышенной твердостью и коррозионной стойкостью.

Предложена модель влияния параметров микроструктуры на склонность УМЗ титановых сплавов к ГСК. Показано, что коррозионная стойкость УМЗ образцов зависит, главным образом, от концентрации ванадия на границах зерен. Увеличение концентрации ванадия на мигрирующих границах зерен с ростом температуры и времени диффузионной сварки отрицательно влияет на устойчивость к ГСК.

### **Выводы**

1. Показано, что УМЗ образцы обладают более высокой свариваемостью по сравнению с крупнозернистыми сплавами, в сварных соединениях которых наблюдались непровары, вызывающие щелевую коррозию. В УМЗ образцах макродефекты швов практически отсутствовали, а пористость шва очень мала, что обеспечивает высокую стойкость сварных соединений УМЗ образцов к щелевой коррозии.

2. Коррозионная стойкость крупнозернистых сварных образцов выше коррозионной стойкости сплава ПТ-3В в исходном состоянии. Коррозионные дефекты распределены по поверхности крупнозернистых образцов неравномерно и сосредоточены, в основном, в области мелкозернистой  $\alpha'$ -фазы, на границах зерен которой наблюдается повышенная объемная доля  $\beta$ -фазы. Разрушение крупнозернистых образцов в процессе ГСК имеет двухстадийный характер – на первом этапе развивается МКК, которая затем переходит в язвенную коррозию.

# EBSD-АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАВШЕЙСЯ В ХОДЕ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mg-Li

Г.Ф. Корзникова<sup>1</sup>, С.Ю. Миронов<sup>2</sup>, М.М. Мышляев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Белгородский Национальный исследовательский университет, Белгород*

<sup>3</sup>*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка*

korznikova@anrb.ru

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования структуры алюминиевого сплава системы Al-Mg-Li, сформировавшейся в ходе сверхпластической деформации. Для изучения микроструктуры использовалась дифракция обратно рассеянных электронов (EBSD). В отличие от широко распространенных представлений о сверхпластичности, в исследуемом сплаве микроструктура характеризуется удлинённой формой зерен, а также заметной долей малоугловых границ и отчетливой (хотя и очень слабой) кристаллографической текстурой.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-02-00331 а

## Введение

Явление сверхпластичности было открыто 85 лет назад, однако данный феномен по-прежнему является объектом активных исследований в физическом металловедении. Повышенный научный интерес к этой области связан, прежде всего, с необычной (или даже экзотической) природой задействованных механизмов пластического течения. Кроме того, толчком для научных работ является значительный прогресс в технологии сверхпластической формовки, который позволил использовать феномен сверхпластичности в практических целях. Интенсивные исследования эффекта сверхпластичности, проводимые в течение последних ~50 лет, позволили выявить ключевые закономерности этого процесса. Отмечая исключительную важность этих результатов, следует подчеркнуть, что они были получены с привлечением доступных на тот момент методов традиционной металлографии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Однако недавнее появление принципиально нового метода микроскопии, основанного на автоматическом анализе картин дифракции обратно рассеянных электронов (так называемый EBSD анализ), открывает новые возможности для более глубокого исследования этого интересного феномена. Метод EBSD, представляющий собой некий симбиоз металлографии и рентгеноструктурного анализа и характеризующийся большой статистической выборкой измерений, позволяет поднять микроструктурные исследования на качественно новый уровень. Его широкое использование на протяжении последнего десятилетия привело к настоящему прорыву в исследовании процессов пластической деформации, разрушения, рекристаллизации, роста зерен и фазовых превращений.

Действительно, первые EBSD исследования материалов, деформированных в режиме сверхпластичности, выявили высокую активность процессов внутриверной деформации. В частности, было обнаружено развитие динамической рекристаллизации [1-5]. Однако пока количество таких исследований все еще ограничено. EBSD анализ эпизодически использовался и для изучения микроструктурных аспектов сверхпластичности, однако полностью реализовать многообещающий потенциал этого метода пока не удалось.

Настоящая работа была предпринята для изучения методом EBSD анализа поведения сплава Al-Mg-Li при сверхпластической деформации. Этот материал относится к относительно новому поколению авиационных алюминиевых сплавов с высокой удельной прочностью и хорошей свариваемостью и имеет хороший потенциал для применения в авиакосмических отраслях промышленности.

## Материал и методы исследования

Материал, использованный в настоящем исследовании, представлял собой промышленный сплав Al-5,5% Mg-2,2% Li-0,12% Zr (вес. %), подвергнутый горячей прокатке. Для получения мелкозернистой структуры, необходимой для сверхпластической деформации материал переводили в состояние твердого раствора отжигом при 470°C и подвергали равноканальному угловому прессованию (ECAP) при 370°C. Это привело к структурному состоянию со средним размером зерна ~ 3 мкм, развитой субструктурой, с высокой долей дисперсоидов фаз Al<sub>2</sub>LiMg и Al<sub>3</sub>Li, равномерно распределенных внутри зерна. Плоские стандартные образцы испытывали на сверхпластичность растяжением до разрыва при 395°C (0,72 T плавления) с начальной скоростью деформации  $3 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  на испытательной машине Instron. EBSD анализ проводили на разрушенных образцах вблизи зоны разрушения.

## Результаты и их обсуждение

Карта EBSD с малым увеличением, снятая с разрушенного при испытаниях образца, приведена на рис. 1а. Для исследования микроструктурного распределения по длине выборки эта карта была разделена на три микроструктурные области (1, 2 и 3), где область 1 располагалась близко к плечу образца, а область 3 находилась близко к месту разрыва. Для более тщательного изучения эволюции микроструктуры на рис. 1 б-г представлены полученные из этих областей карты EBSD с более высоким разрешением.

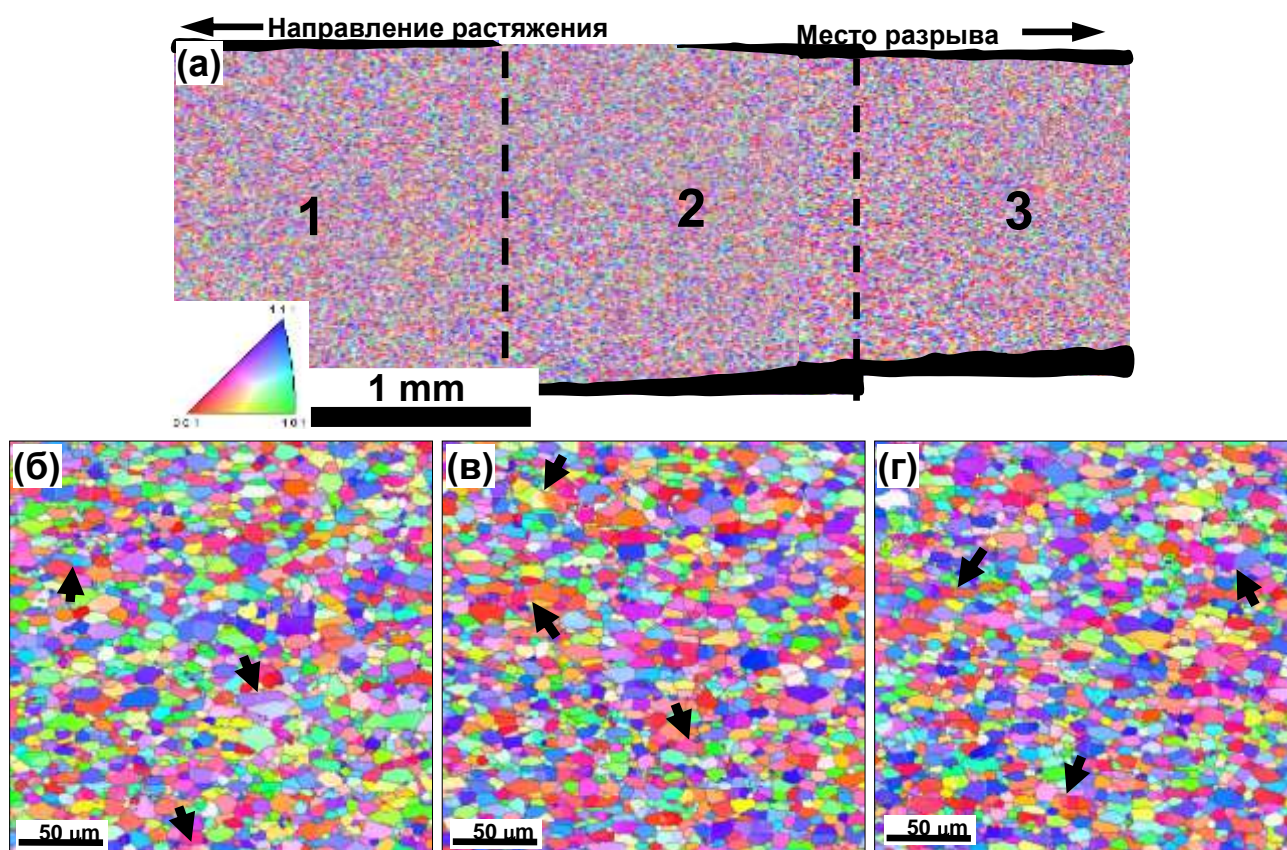


Рис. 1. Составная карта ориентаций EBSD, показывающая распределение микроструктуры в сверхпластически деформированном образце (а) и карты с более высоким разрешением, иллюстрирующие микроструктуру в области 1 (б), области 2 (в) и области 3 (г). Во всех случаях отдельные зерна на картах окрашены в соответствии с их кристаллографической ориентацией относительно направления растяжения.

Из приведенных выше наблюдений видно, что микроструктура очень равномерна, что предполагает однородность течения материала при сверхпластической деформации. В целом, в окончательной микроструктуре преобладали зерна со средним размером около 10 мкм. Это подразумевает значительное укрупнение исходной мелкозернистой структуры при сверхпластической деформации. Особый интерес представляло наблюдение, что после деформирования зерна вытянуты в направлении растяжения (рис. 1 б-г). Несмотря на то, что среднее соотношение продольного к поперечному размеру зерен было равно 2, в некоторых случаях вытянутость достигала  $\sim 7$ . Такая морфология зерна предполагает активное скольжение внутри зерна. Другой важной особенностью структуры была заметная доля малоугловых границ (МУГ) (12–15%) в деформированном сплаве. Кроме того, МУГ, в основном, ориентированы перпендикулярно к направлению удлинения зерен (несколько примеров показаны стрелками на рис. 1 б-г), что часто встречается в материалах, сильно деформированных при высоких температурах. Поэтому, возможно, что в окончательной микроструктуре преобладали зерна с малой величиной вытянутости, возникшими в результате фрагментации удлиненных зерен. Этот механизм эволюции микроструктуры хорошо согласуется с определением непрерывной рекристаллизации. Несмотря на согласие с литературой [1–5], имеющиеся микроструктурных данных недостаточно для однозначного вывода, и вышеприведенное предположение требует дальнейшей тщательной проверки.

Также важно подчеркнуть, что деформированный материал характеризовался развитием отчетливой кристаллографической текстуры. Во всех случаях преобладала текстура с ориентациями  $\{hkl\} \langle 1\ 0\ 0 \rangle$  и  $\{hkl\} \langle 1\ 1\ 1 \rangle$ , которые обычно наблюдаются при одноосном растяжении алюминиевых сплавов [7]. Подобно морфологии микроструктуры, описанной выше, это наблюдение текстуры также свидетельствует об активном внутризеренном скольжении, возникающим при сверхпластической деформации.

### Заключение

В данной работе EBSD анализ применялся для исследования эволюции структуры сплава Al-Mg-Li при сверхпластической деформации. Микроструктура оказалась достаточно однородной по всему сечению сверхпластически деформированного образца, что указывает на очень равномерный характер течения материала. В отличие от общепринятых представлений о сверхпластической деформации, зерна оказались вытянутыми вдоль оси растяжения, содержали значительную долю МУГ и имели преимущественную кристаллографическую ориентацию  $\{hkl\} \langle 1\ 0\ 0 \rangle$  и  $\{hkl\} \langle 1\ 1\ 1 \rangle$ . Все эти наблюдения указывают на значительный вклад внутризеренного скольжения в общее течение материала. На основе анализа морфологии микроструктуры было сделано предположение, что эволюция микроструктуры контролировалась фрагментацией удлиненных зерен за счет развития МУГ, что соответствует определению непрерывной рекристаллизации. С другой стороны, было признано, что эта гипотеза не подтверждалась достаточно убедительными экспериментальными данными и поэтому требуется дополнительная проверка.

### Литература

1. X.J. Zhu, M.J. Tan, W. Zhou, // Scripta Mater. 2005. V.52. P 651–655.
2. Z. Liu, P. Li, L. Xiong, T. Liu, L. He, // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V.680 P. 259–269.
3. F.C. Liu, P. Xue, Z.Y. Ma, // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V.547. P. 55–63.
4. S.W. Xu, M.Y. Zhenh, S. Kamado, K. Wu // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V.549. P. 60–68.
5. A.V. Mikhaylovskaya, O.A. Yakovtseva, I.S. Golovin, A.V. Pozdniakov, V.K. Portnoy // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 627. P. 31–41.
6. M.M. Myshlyayev, V.V. Speizman, V.V. Klubovich, M.M. Kulak, G. Lyu, // Phys. Sol. State. 2015. V.57. P. 2039-2044.
7. J. Savoie, Y. Zhou, J.J. Jonas, S.R. Macewen, // Acta Materialia. 1996. V. 44. P. 587–605.

# ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

**В.В. Сызранцев<sup>1</sup>, Е.А. Паукштис<sup>2</sup>, Т.В. Ларина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*

<sup>2</sup>*Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск*  
vvveliga@mail.ru

**Аннотация.** Сравнительное исследование свойств поверхности наночастиц диоксида кремния, синтезированных различными методами, было выполнено с использованием Фурье-трансмиссионной спектроскопии (FTIR), ультрафиолетовой УФ-видимой спектроскопии с диффузным отражением (UV-Vis DRS) и методом рентгеновской дифракции. Показано, что различия в методах синтеза могут изменять поверхностные свойства наночастиц при сохранении фазового состава материала. Выявлено значительное различие в значениях интенсивности и концентрации центров Льюиса, что указывает на важность точной характеристики свойств поверхности наночастиц, которая определяет их взаимодействие с другими материалами.

## Введение

Наночастицы представляют собой общий класс неорганических материалов, и хотя их фундаментальные свойства были изучены, некоторые из их характеристик являются уникальными, несмотря на то, что все они имеют одинаковый фазовый состав. Эти различия определяются условиями синтеза [1, 2] которые определяют взаимодействия атомов и их связи при формировании наночастиц. Особенности образования могут возникать при зарождении, либо при росте молекулярного кластера, либо при ассоциации наночастиц [3]. Предыдущие исследования [1, 4] показали, что изменение метода, используемого для синтеза частиц кремнезема, привело к изменению структуры наночастиц от плотно упакованной (аэросил) до полосообразной (аэрогель). Свойства поверхностей наночастиц, включая содержание различных функциональных групп и их неоднородность, являются наиболее важными факторами, определяющими эффективность их применения. Если поверхностные группы совпадают, их неоднородность, то есть распределение реакционной способности, становится наиболее важной. Хотя были накоплены значительные данные о поверхностных свойствах диоксида кремния, интерпретации их донорно-акцепторных свойств противоречивы. Вероятно, что несогласованность различных данных может быть связана с наличием микропримесей других элементов, например алюминия или железа, которые обычно концентрируются на внешней поверхности наночастиц. Изменения числа примесных кислотных центров Льюиса происходят из-за изменения координационного числа окружения по кремнию или кислороду. Для исследований были использованы наночастицы диоксида кремния произведенные методом жидкофазного синтеза (Китай) (1), плазмохимическим методом (Plasmotherm (Россия)) (2), испарением электронным пучком [5] (3), высокотемпературным пламенным гидролизом (Аэросил (Германия)), структурные особенности которых были исследованы в работах [6, 7]. Наночастицы имели сферическую форму с близкими распределениями по размерам и со средним размером 25 нм.

## Результаты

На рис.2 приведены спектры СО и ОН групп образца 1, прокаленного в вакууме при температуре 550°C. Спектр ОН групп характеризуется появлением полосы 3745 см<sup>-1</sup>, валентных колебаний SiOH групп и практически отсутствием слабой широкой полосы около 3650 см<sup>-1</sup>, водородсвязанных ОН групп. При адсорбции СО полоса 3745 см<sup>-1</sup> смещается в область низких частот до 3666 см<sup>-1</sup>. Смещение в область низких частот на 79 см<sup>-1</sup>, и оказывается, что кислотность SiOH групп несколько ниже, чем у образца 2. Эти же комплексы характеризуются полосой СО 2156 см<sup>-1</sup>. Для образца 1 при адсорбции первых доз СО также появляются полосы валентных колебаний СО 2170 см<sup>-1</sup>. Полосы в таком диапазоне характерны для комплексов СО с достаточно сильными брэнстедовскими кислотными

центрами. На кривой 2 (верхняя часть рисунка) ясно видно, что при адсорбции CO видны две полосы водородносвязанных OH групп – 3565 и 3645  $\text{cm}^{-1}$ , смещение 180 и 100  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно. В совокупности с появлением полосы CO 2170  $\text{cm}^{-1}$  это может быть интерпретировано, как внедрение в поверхность оксида кремния небольших кластеров оксида алюминия. Количество таких кластеров (по интенсивности полосы 2170  $\text{cm}^{-1}$ ) может быть оценено величиной 45  $\mu\text{mol/g}$  (0.1% мас.).

На рис.3 приведены спектры CO и OH групп образца 2, прокаленного в вакууме при температуре 550 $^{\circ}\text{C}$ . Спектр OH групп характеризуется появлением полосы 3744  $\text{cm}^{-1}$ , валентных колебаний SiOH групп и слабой широкой полосой около 3650  $\text{cm}^{-1}$ , водородносвязанных OH групп. При адсорбции CO полоса 3744 смещается в область низких частот до 3657  $\text{cm}^{-1}$  (на 87  $\text{cm}^{-1}$ ). Эти же комплексы характеризуются полосой CO 2156  $\text{cm}^{-1}$ .

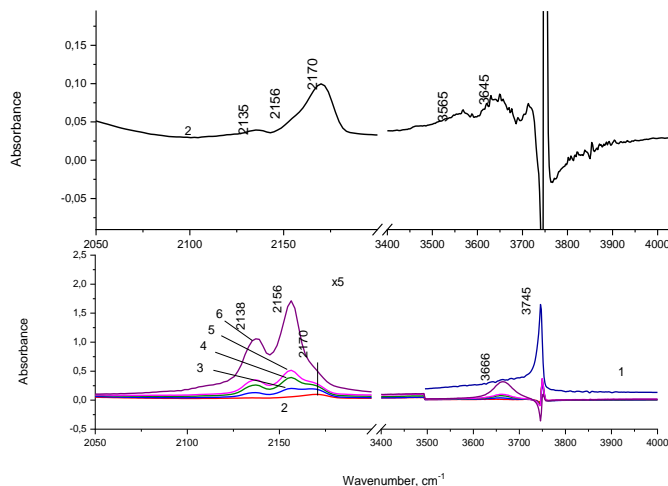


Рис.2. ИК спектры CO адсорбированного на образце 1. 1- прокаленный образец (толщина 16.3  $\text{mg/cm}^2$ ), 2-6 спектры снятые после адсорбции CO при давлениях 0.1; 0.4; 0.9; 1.4 и 10 торр.

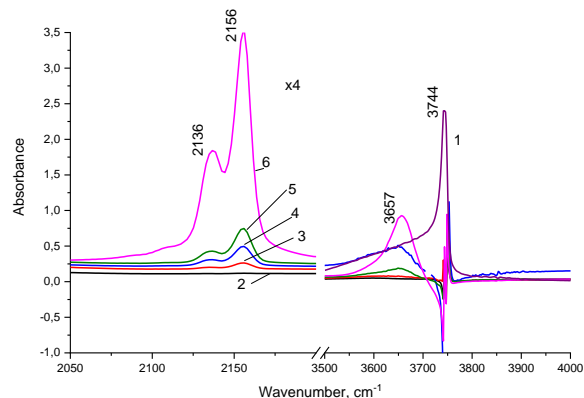


Рис.3. ИК спектры CO адсорбированного на образце 2: 1- прокаленный образец (толщина 22.8  $\text{mg/cm}^2$ ), 2-6 спектры снятые после адсорбции CO при давлениях 0.1; 0.4; 0.9; 1.4 и 10 торр.

ИК спектры адсорбированного CO на образцах 3 и 4 показаны разные типы OH групп и небольшие количества концентраций Льюисовских кислотных центров. Оказывается, что по концентрации OH групп оба образца приблизительно одинаковы. Для них обнаружены OH группы характеризующиеся полосами 3750, 3690 и 3580  $\text{cm}^{-1}$ . Первая полоса относится к изолированным терминальным SiOH группам, а вторая и третья полоса к слабо и более сильно водородносвязанным. При адсорбции CO имеет место взаимодействие только с OH группами, характеризующимися первой полосой, при этом она сдвигается в область низких частот на 83  $\text{cm}^{-1}$ . Что незначительно меньше, чем сдвиг для полос SiOH групп аэросилов.

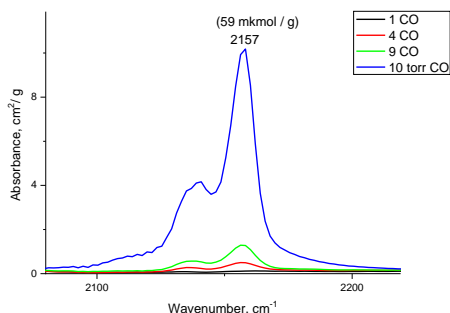


Рис.7. ИК спектры адсорбированного CO на образце 3 при разных порциях адсорбции – 1 CO – 0.1 торр, 4 CO – 0.4 торр, 9 CO – 0.9 торр.

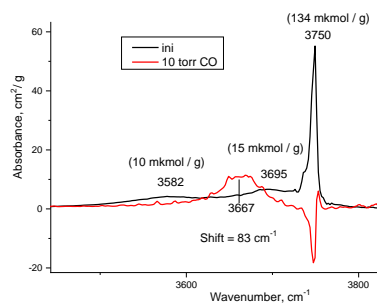


Рис.8. ИК спектры OH групп образца 3 до (ini) и разностный спектр до и после адсорбции 10 торр CO.



По спектрам CO, снятым при давлении 10 торр, также можно делать вывод о значительной близости поверхностей образцов 3 и 4. Отличие в образцах видно только по спектрам снятым при более низких давлениях, чем представлены на рис.7 и 9. В случае образца 4 наблюдается небольшое содержание Льюисовских центров характеризующихся полосой  $2200\text{ см}^{-1}$  (центры средней силы). Это может говорить о примеси металла, возможно алюминия. Но суммарное содержание таких примесей оценивается величиной 20-30 ppm.

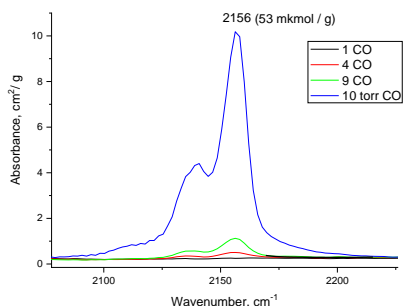


Рис.9. ИК спектры адсорбированного CO на образце 4 при разных порциях адсорбции – 1 CO – 0.1 торр, 4 CO - 0.4 торр, 9 CO – 0.9 торр.

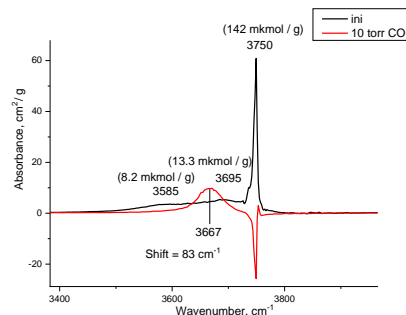


Рис.10. ИК спектры OH групп образца 4 до (ini) и разностный спектр до и после адсорбции 10 торр CO.

Анализ спектров ЭСДО показывает, что они сильно отличаются друг от друга, проявляя сильное поглощение в различных частях УФ области спектра. Это может свидетельствовать об образовании цепочек типа  $[\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}]_n$ , стабилизированных на поверхности исходного  $\text{SiO}_2$  или в межкристаллитных порах.

## Выводы

Показано, что разные условия синтеза наночастиц  $\text{SiO}_2$ , формируют поверхностный покров с различными типами и концентрациями OH групп, Льюисовских кислотных центров, напряженных силоксановых мостиков и других характерных элементов. Отмечено также специфические различия спектров ЭСДО обусловленные включением катионов  $\text{Fe}^{2+}_{\text{OH}}$ .

## Литература

1. E. F. Sheka, V. D. Khavryuchenko, I. V. Markichev, *Rus. Chemical Reviews*. 1995 № 64, (5), pp. 389–414.
2. S. P. Bardakhanov, I. V. Vasiljeva, N. K. Kuksanov, S.V. Mjakin, *Advances in Materials Science and Engineering*. 2010. Article ID 241695, 5 pages.
3. M. Y. Gen, Y. I. Petrov, *Russian Chemical Reviews*. 1969. № 38. (12), pp. 1007–1024.
4. V. D. Khavryuchenko E. F. Sheka, *J. of Structural Chemistry*. 1994 № 35 (3), pp. 291–298.
5. S. P. Bardakhanov, A. I. Korchagin, N. K. Kuksanov et al. *Materials Science and Engineering: B*. 2006. № 132, (1-2), pp. 204–208.
6. Ю.А. Абзаев, В.В. Сызранцев, С.П. Бардаханов «Физика твердого тела». 2017, № 59 (9). С. 1850–1854.
7. В.В. Сызранцев, Ю.А. Абзаев «Известия вузов. Физика» 2020. № 63 (12) С. 49-54.

# ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА СУПЕРСПЛАВОВ

**В.А. Валитов<sup>1,2</sup>, Ф.З. Утяшев<sup>1</sup>, Э.В. Галиева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Башкирский государственный университет, Уфа*

Valitov\_VA@imsp.ru

**Аннотация.** В работе обобщены результаты многолетних исследований влияния условий деформационно-термической обработки на формирование ультрамелкозернистых (УМЗ) и нанокристаллических (НК) структур дуплексного типа в объемных и листовых заготовках из гетерофазных никелевых сплавов с различным типом упрочняющих фаз на основе интерметаллидов Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) Ni<sub>3</sub>Nb. Разработана номограмма для определения термомеханических режимов обработки, которые обеспечат получение УМЗ или НК структуры с заданными параметрами в зависимости от содержания в изучаемом суперсплаве на основе никеля  $\gamma'$ -образующих элементов, например, алюминия и титана.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-19-00685 (режимы получения УМЗ структуры) и частично в рамках государственного задания ИПСМ РАН (№ АААА-А17-117041310215-4).

## Введение

Обзор исследований, проведенный в работах [1,2], показывает, что в жаропрочных никелевых сплавах, которые за рубежом часто называют суперсплавами [3], решающее влияние на процессы формирования УМЗ и НК структуры и сверхпластические свойства оказывает  $\gamma'$ -фаза, ее морфология и дисперсность. В то же время никелевые сплавы значительно различаются по химическому составу и количеству  $\gamma'$ -фазы, однако роль этих факторов в указанных процессах еще недостаточно изучена. Цель данного исследования - установление общих закономерностей формирования регламентированных структур и свойств в суперсплавах и разработка на этой основе номограммы, позволяющей определить для конкретного сплава термомеханические режимы получения УМЗ и даже НК структуры с заданными параметрами.

## Материалы и методики исследований

Для установления закономерностей влияния количества изоморфной  $\gamma'$ -фазы на деформационное поведение и формирование УМЗ структур дуплексного типа были проведены исследования широкого класса суперсплавов на основе никеля, именуемых далее суперсплавы, которые существенно различались по химическому и фазовому составу, а также отличались по способу их производства:

1. низколегированные (14% упрочняющей  $\gamma'$ -фазы): ЭИ437БУ;
2. среднелегированные (25-40%  $\gamma'$ -фазы): ЭИ698-ИД и ЭП742-ИД, ЭК79 и их зарубежные аналоги - Waspaloy и Rene88 (литой);
3. высоколегированные (45-55%): деформируемые ЭП962, ЭП975 и гранульные, изготовленные методом порошковой металлургии ЭП741НП и Astroloy.

Методики исследований структуры и свойств суперсплавов приведены в работах [4÷6].

## Результаты исследования и их обсуждение

По результатам многолетних (более 30 лет) систематических исследований влияния условий деформационно-термической обработки на структуру и свойства суперсплавов с различным химическим и фазовым составом были выявлены закономерности формирования в таких материалах УМЗ и НК структур дуплексного типа. Для никелевых сплавов с различным содержанием  $\gamma'$ -фазы определены температурные области формирования УМЗ

структуры микродулексного типа. Показано, что УМЗ структура типа микродулекс образуется при температурах, при которых отношение  $(f/d_{\gamma'})$  объемной доли  $(f)$   $\gamma'$ -фазы к ее размеру  $(d_{\gamma'})$  после гетерогенизирующего отжига изменяется в интервале  $0,2 < f/d_{\gamma'} \leq 0,8$ , причем при значениях  $f/d_{\gamma'} \geq 0,4$  необходимо проведение деформации дробно с последеформационными отжигами в течение 4÷24 час. Показано, что с усложнением химического состава сплавов и увеличением содержания в них  $\gamma'$ -фазы оптимальный температурный интервал формирования УМЗ структур типа микродулекс смещается в сторону более высоких гомологических температур. Выявленные на примере горячедеформированных (горячепрессованных) суперсплавов закономерности формирования микродулексной структуры являются общими также и для сплавов, изготовленных другими способами (литьем, методом порошковой металлургии).

Установленные в работе термомеханические режимы обработки по получению УМЗ структуры типа микродулекс в суперсплавах с различным фазовым составом обобщены в номограмме, которая только на основании данных содержания  $\gamma'$ -образующих элементов Al и Ti, количества  $\gamma'$ -фазы и температуры ее полного растворения позволяет практически для любого дисперсионно-твердеющего сплава, независимо от способа производства (традиционная технология литья + деформация, порошковая металлургия или др.) прогнозировать конкретные термомеханические режимы обработки, обеспечивающие получение УМЗ структуры с заданными параметрами и регламентированным уровнем технологической пластичности. Проверка расчетных режимов подготовки УМЗ структуры показала хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Установлено, что с усложнением химического состава и увеличением  $\gamma'$ -фазы повышается степень гетерогенности структуры, которая вызывает значительное увеличение сопротивления деформации и снижение пластичности. Вследствие этого повышается температура обработки для получения УМЗ структуры. Показано, что температурная область развития динамической рекристаллизации, в ходе которой формируется УМЗ структура типа микродулекс, с увеличением содержания  $\gamma'$ -фазы возрастает и коррелирует с изменением температуры полного растворения  $\gamma'$ -фазы. Например, для малолегированных сплавов, содержащих менее 25%  $\gamma'$ -фазы, температурный интервал получения УМЗ структуры микродулексного типа составляет  $0,65-0,71T_{пл}$ , а для средне (35%) и высоколегированных (55%) повышается до  $0,8-0,85T_{пл}$ . Наряду со смещением температурного интервала обработки в более высокотемпературную область, изменяются также параметры структуры, возрастает ее термическая стабильность. С усложнением состава сплавов и увеличением содержания в них  $\gamma'$ -фазы средний размер и объемная доля частиц  $\gamma'$ -фазы, выделившихся при охлаждении с одной и той же скоростью ( $20\div30^\circ/\text{час.}$ ) возрастают в  $3,7\div4$  раза. Соответственно изменяются параметры микродулексной структуры. Если в сплаве ЭИ437, содержащем 14%  $\gamma'$ -фазы, соотношение средних размеров и объемных долей  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз составляет соответственно 8 и 10:1, то в более легированном сплаве ЭП975 (55 %  $\gamma'$ -фазы) разница в размере уменьшается до 1,5-3, т.е. фазы становятся соизмеримыми по размерам, а соотношение их объемных долей близко к 1:1.

Вышеприведенные результаты явились основой для разработки модели в виде номограммы, построенной с использованием псевдобинарной диаграммы: один компонент которой - Ni, а другой - сумма элементов (Al+Ti), образующих  $\gamma'$ -фазу. Номограмма позволяет определить для выбранного суперсплава конкретные термомеханические режимы получения УМЗ структуры, например, микродулексного типа с регламентированными параметрами.

Разработанная номограмма и ее составная часть - псевдобинарная диаграмма была доработана и расширена посредством включения в нее новых результатов, связанных с получением УМЗ структуры типа субмикродулекс и НК структуры типа нанодулекс, а также результатами исследований по влиянию таких структурных состояний на сверхпластические свойства суперсплавов. Это позволило охватить практически весь спектр микроструктурных состояний, которые могут быть получены в дисперсионно-твердеющих

суперсплавах на никелевой и никельжелезной основе с регламентированными параметрами структуры дуплексного типа (от УМЗ типа микродуплекс вплоть до НК типа нанодуплекс) и рекомендовать оптимальные режимы термомеханической обработки для получения таких структур в конкретном суперсплаве, а также спрогнозировать оптимальные условия для сверхпластической деформации.

Суперсплавы на никельжелезной основе (ЭК61 и Inconel 718) содержат небольшое количество Al и Ti, образующих  $\gamma'$ -фазу, но основное упрочнение достигается за счет выделения другой  $\gamma''$ -фазы на основе интерметаллида  $Ni_3Nb$ . Поэтому при использовании номограммы учитывается температура полного растворения метастабильной  $\gamma''$ -фазы, или  $\delta$ -фазы, являющейся ее термически стабильной модификацией.

Практический опыт использования разработанной номограммы свидетельствует об эффективности прогнозирования конкретных термомеханических режимов получения УМЗ и НК структурных состояний в суперсплавах. При использовании номограммы в большинстве случаев исследования сводятся к проверке на практике выбранных режимов обработки исходя только из данных химического состава, или даже из количественного содержания основных фазообразующих элементов (Al, Ti), температуры растворения основной упрочняющей фазы и при необходимости к небольшой корректировке выбранных режимов. Это позволяет многократно уменьшить объем исследований при разработке режимов обработки по новым сплавам и тем самым значительно снизить материало- и трудозатраты.

### Заключение

Выявлены закономерности влияния морфологии упрочняющей фазы и условий обработки на развитие процессов структурообразования при горячей, теплой и холодной деформации. Определены термомеханические режимы обработки, обеспечивающие поэтапную трансформацию крупнозернистой структуры в УМЗ и далее в вплоть до НК структуры дуплексного типа. Полученные результаты явились основой для разработки и модели в виде номограммы, позволяющей определить для выбранного суперсплава конкретные термомеханические режимы получения УМЗ и НК структур с регламентированными параметрами.

### Литература

1. Ч.Т. Симс Суперсплавы II: жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных установок [Текст]: в 2-х книгах. / Под ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столофа, У. К. Хагеля: пер. с англ. / Под ред. Р. Е. Шалина, М.: Металлургия, 1995. 384с.
2. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, практика/ 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. Ситдинов, 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. – 284с.
3. О.А. Кайбышев Ф.З. Утяшев Сверхпластичность, измельчение микроструктуры и обработка труднодеформируемых сплавов. - М.: Наука, 2002. - 438с.
4. А.А. Ганеев, В.А. Валитов Формирование ультрамелкозернистой структуры в никелевом сплаве ЭП741НП при горячей деформации в ( $\gamma+\gamma'$ ) - области // Письма о Материалах. 2015. Т. 5. №2. С. 152-155.
5. В.А. Валитов Деформационно-термическая обработка - эффективный метод получения ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры в никелевых сплавах // Письма о материалах. - 2013. - Т.3. - С. 50-55.
6. V.A. Valitov «Formation of Nanocrystalline Structure upon Severe Thermomechanical processing and Its Effect on the Superplastic Properties of Nickel Alloys»// Proc. of the 8th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives". September 28-October 1, 2014. Marriott City Center • Pittsburgh, Pennsylvania. USA. TMS. – 2014. - P.665-676.

# ЛЕГКИЙ КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАГНИЕВЫЙ СПЛАВ, УПРОЧНЕННЫЙ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

**Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Е. Тарыгина, Е.А. Лукьянова**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Москва  
119334, Москва, Ленинский пр., 49.*

rokhlin@imet.ac.ru

**Аннотация.** На основании исследований магниевых сплавов с различными редкоземельными металлами предложен новый литейный магниевый сплав системы Mg-Y-Gd-Sm-Zr для использования в качестве легкого конструкционного материала. Наиболее высокие прочностные свойства этого сплава достигаются за счет образования в его структуре после термической обработки – старения наноразмерных твердых частиц соединений магния с редкоземельными металлами в результате распада пересыщенного магниевое твердого раствора. Приводятся свойства нового сплава и микрофотографии его структуры, подтверждающие присутствие в ней наноразмерных упрочняющих частиц среди магниевое твердого раствора.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00 и гранту РФФИ № 18-03-00223А

## **Введение**

Магниевые сплавы характеризуются малой плотностью в сочетании с достаточно высокими прочностными свойствами, хорошо поглощают механические вибрации и находят широкое применение в изделиях, для которых большое значение имеет снижение собственного веса. Развитие авиационной, космической и других областей техники требует разработки новых легких магниевых сплавов с высокой прочностью и жаропрочностью. В последнее время удалось значительно повысить уровень механических характеристик магниевых сплавов, особенно при повышенных температурах, и расширить области их применения. В основном это было обусловлено использованием для легирования магния редкоземельных металлов. Наиболее высокие прочностные свойства в магниевых сплавах с редкоземельными металлами достигаются после термической обработки (старения), в результате которой в структуре сплавов образуются упрочняющие их значительно более твердые, чем магний, наноразмерные частицы.

Различные редкоземельные металлы оказывают различное влияние на свойства магния и наилучшие их характеристики достигаются, когда они используются совместно в определенных сочетаниях. Одним из таких сплавов является разработанный в ИМЕТ РАН деформируемый магниевый сплав ИМВ7-1, отличающийся высокими прочностными свойствами при близких к комнатной и повышенных (до 300 °С) температурах системы Mg-Y-Gd-Zr [1]. При комнатной температуре после старения при 200 °С, 64 ч. этот сплав показал  $\sigma_{\text{в}}$  435 МПа,  $\sigma_{0,2}$  338 МПа,  $\delta$  4,9%.

Сплав ИМВ7-1 показывает высокие прочностные свойства также без обработки давлением как литой сплав. Недостатком сплава ИМВ7-1 является то, что высокие прочностные свойства в нем могли быть получены только после достаточно продолжительной термической обработки старением. Длительный технологический процесс старения и связанное с этим повышенное потребление энергоресурсов приводят к существенному удорожанию производства изделий из магниевое сплава указанного состава и снижают производительность труда при производстве из него изделий. Учитывая это, в ИМЕТ РАН был разработан новый литейный магниевый сплав с прочностными свойствами близкими к сплаву ИМВ7-1, требующий меньшего по продолжительности старения. Состав сплава: 5-7% Y, 5-7% Gd, 1-5% Sm, 0,2-0,6% Zr, основа Mg [2],

## **Результаты исследования и их обсуждение**

Сплавы для исследования выплавляли в электрической печи сопротивления в стальных тиглях с использованием защитного флюса ВИ-2, состоящего из 38-46% MgCl<sub>2</sub>,

32-40% KCl, 3-5% CaF<sub>2</sub>, 5-8% BaCl<sub>2</sub>, 1,5% MgO и отливали в стальной кокиль. На Рис.1 приведены результаты измерения твердости при старении сплава ИМВ7-1 (1) и сплава ИМВ7-1 с добавкой самария (2). Ход кривых изменения твердости для исследованных сплавов соответствует характеру изменения твердости для магниевых сплавов, содержащих редкоземельные металлы. Можно видеть, что добавка самария к сплаву ИМВ7-1 приводит к повышению твердости в результате распада пересыщенного магниевых твердого раствора и существенному сокращению времени старения до максимума твердости [3]. В Таблице 1 приведены результаты испытаний литых сплавов ИМВ7-1 и ИМВ7-1 с самарием путем растяжения, подтверждающие более высокие прочностные свойства сплава с самарием при менее длительном старении.

Структуру сплавов после упрочняющего старения и присутствие в них наноразмерных частиц более четко удалось наблюдать на дополнительном модельном сплаве, содержащем один из редкоземельных металлов иттриевой группы, гадолиний, и самарий, принадлежащий к цериевой группе редкоземельных металлов. По составу модельный сплав был близок к сплаву ИМВ7-1 с самарием. На рис.2. представлены полученные на этом сплаве микрофотографии, подтверждающие упрочнение модельного магниевых сплава, образовавшимися в его структуре наноразмерными упрочняющими частицами.

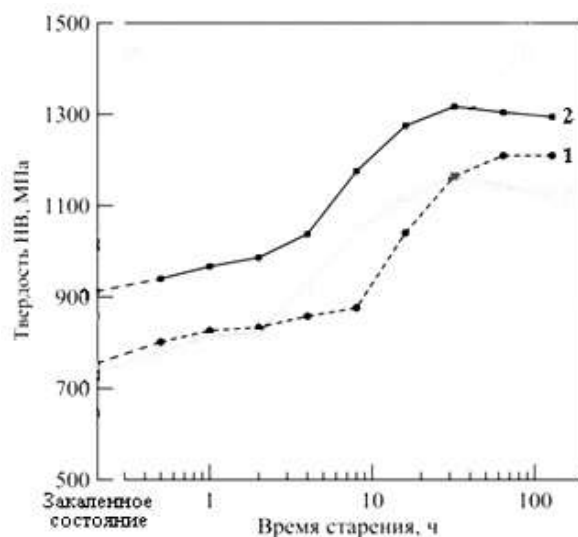


Рис. 1. Изменение твердости литых сплавов с увеличением продолжительности старения. Температура старения 200 °С. 1 - Mg-5%Y-5%Gd-0,5%Zr. 2 – Mg-5%Y-5%Gd-3%Sm-0,5%Zr

Таблица 1. Результаты испытаний литых сплавов ИМ7-1 и ИМВ7-1 с добавкой самария после гомогенизации при 515 °С и последующего старения.

Состав сплава, %. Режим старения	Температура испытаний 20 °С			Температура испытаний 250 °С		
	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$ , %	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$ , %
	МПа			МПа		
Mg-5Y-5Gd-0,5Zr. Старение 200 °С, 32 ч	243	164	3,2	193	186	7.2
Mg-7Y-7Gd-5Sm-0.5Zr. Старение 200 °С, 24 ч	299	267	1,5	260	245	2,4
Mg-4Y-4Gd-2Sm-0,5Zr. Старение 200 °С 6 24 ч	284	261	1,7	243	204	2,8

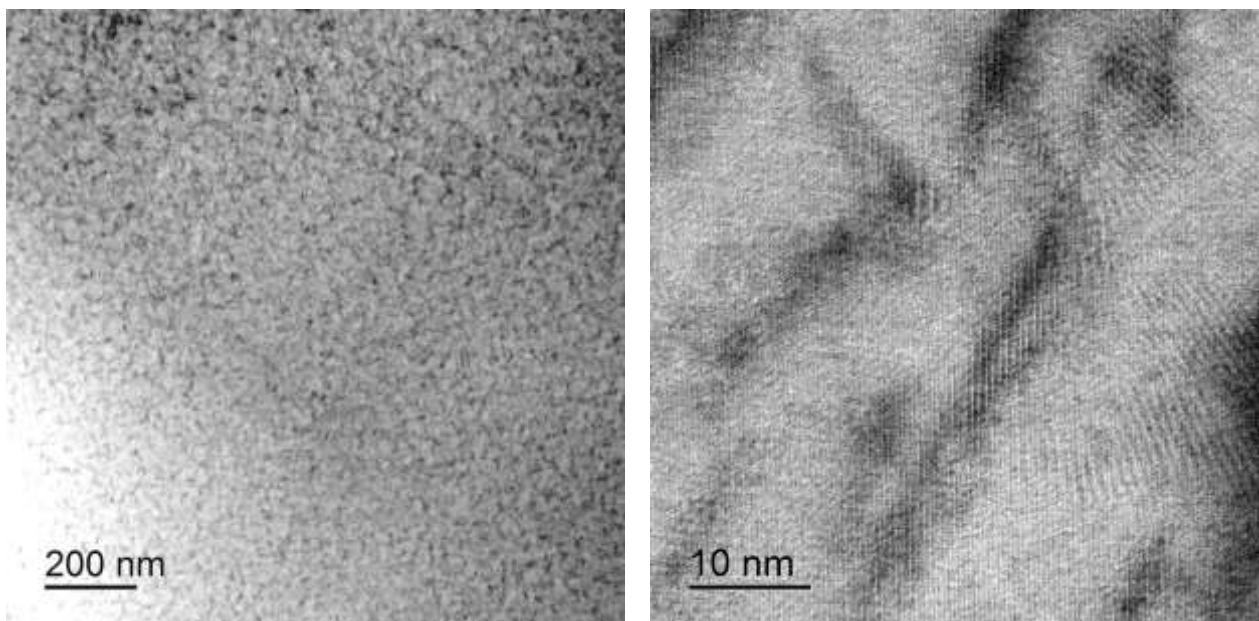


Рис. 2. Микроструктура сплава Mg-4,7%Gd-4,7%Sm при различных увеличениях после гомогенизации + старение 200 °С, 16 ч для достижения максимума твердости + отжиг 250 °С, 1 ч, сопровождающийся частичным разупрочнением после старения. Трансмиссионная электронная микроскопия.

### **Заключение**

Добавка самария как элемента цериевой группы в высокопрочный конструкционный магниевый сплав системы Mg-Y-Gd-Zr (ИМВ7-1), позволяет дополнительно повысить его прочностные свойства и одновременно сокращает время его упрочнение путем термической обработки за счет образования в структуре наноразмерных упрочняющих частиц.

### **Литература**

1. Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, Н.И. Никитина, И.Е. Тарытина // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. №12. С. 15-18.
2. Е.А. Лукьянова, Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Г. Королькова, И.Е. Тарытина, С.В. Добаткин. Патент РФ №2617072 : МПК С22с 23/06. Опубликовано 19.04.2017. Бюл. №11.
3. Е.А. Лукьянова, Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Г. Королькова, И.Е. Тарытина // *Металлы*. 2018. №1. С. 58-63.

# ЭВОЛЮЦИЯ ЧАСТИЦ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr С ПРЕДЕЛЬНО НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

**Р.Г. Чембарисова, А.В. Галактионова, А.М. Ямилева**

*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа*  
chroza@yandex.ru

**Аннотация.** Методами аналитического моделирования проведен анализ эволюции частиц вторичных фаз в процессе равноканального углового прессования и последующего отжига сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr с предельно низкой концентрацией твердого раствора. Показано, что наблюдающийся экспериментально характер изменения его удельной электрической проводимости возможен при условии фрагментации частиц вторичных фаз в процессе деформирования, а также при дополнительном выделении мелких частиц Cr из матрицы, которая практически полностью освобождается от легирующих элементов, и коагуляции имеющихся частиц в результате последующего отжига.

## Введение

Дисперсные частицы определяют как механические, так и физические свойства сплавов. Поэтому весьма важно знать закономерности эволюции частиц вторичных фаз при различных воздействиях на материал. Сплавы системы Cu-Cr-Zr являются дисперсионно упрочняемыми. В то же время такое упрочнение ограничено низкой растворимостью Cr и Zr в медной матрице [1]. Максимальная растворимость Cr в меди составляет 0,73 вес.% при температуре 1076 °С. При 400 °С - 0,02 вес.%. Максимальная растворимость Zr в меди равна 0,15 вес.% при температуре 967 °С, а минимальная – 0,01 вес.% при 600°С. Дополнительно повысить прочность медных сплавов возможно за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Например, микротвердость сплава Cu-0.5 вес.% Cr после двух проходов равноканального углового прессования (РКУП) при комнатной температуре увеличилась примерно в два раза. При этом удельная электропроводимость осталась примерно равной исходному значению и составляла  $\approx 35\%$  IACS [2]. Проведенный в работе [3] анализ удельного сопротивления сплава Cu-1.8 вес.% Cr-0.8 вес.% Zr показал, что повышением удельного сопротивления, обусловленного границами зерен (ГЗ), на 4 порядка по сравнению с таковым в крупнокристаллическом (КК) состоянии и выделением легирующих элементов в мелкие частицы вторичных фаз объясняется отсутствие выраженного влияния РКУП на его электропроводящие свойства. Целью данной работы явился анализ эволюции частиц вторичных фаз в процессе РКУП и последующего отжига сплава Cu-0,6Cr-0,1Zr, исходное состояние которого было сформировано в результате отжига при температуре 450 °С в течение 4,5 часов [4], исходя из известных данных о его удельной электропроводимости.

### **Анализ эволюции частиц вторичных фаз в сплаве Cu-0,6Cr-0,1Zr с предельно низкой концентрацией твердого раствора в процессе РКУП и последующего его отжига**

Детали анализируемых методами аналитического моделирования экспериментов описаны в работе [4]. В исходном состоянии средний размер КК зерен был равен  $47,2 \pm 1,5$  мкм. В сплаве наблюдались частицы различной морфологии и химического состава [4], модельные представления которых сведены в Таблицу 1.

РКУП было проведено при комнатной температуре. В результате 8 проходов сформировалась УМЗ структура со средним размером фрагментов, равным  $110 \pm 15$  нм. При моделировании считалось, что в процессе деформирования материала происходила фрагментация частиц вторичных фаз, за исключением частиц  $Cu_5Zr$  (Таблица 2). Растворения частиц не происходило. Соответственно объемные доли крупных и мелких частиц, массовые доли выделившихся в частицы атомов легирующих элементов оставались неизменными.

Последующий отжиг был проведен при температуре 450 °С в течение одного часа [4]. Предполагалось, что в результате повторного отжига происходила коагуляция имеющихся в



сплаве частиц. Об этом свидетельствует и увеличение расстояния между крупными частицами [4]. Считалось, что отжиг привел в то же время к выделению атомов Cr из матрицы в мелкие частицы сферической формы [5], объемная доля которых составила  $f'_{secs1} = 2.478 \cdot 10^{-4}$ . В пользу дополнительного выделения мелких частиц свидетельствует и уменьшение расстояния между ними [4]. Предполагалось, что сформированные ранее мелкие частицы Cr также приобретают сферическую форму [5].

Таблица 1. Модельное представление частиц вторичных фаз в сплаве, взятом в исходном состоянии, объемные доли  $f_{secli}$ ,  $f_{secsi}$  крупных и мелких частиц, значения сечений рассеяния электронов  $S_{li}$ ,  $S_{si}$  на крупных и мелких частицах соответственно.

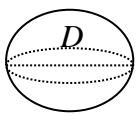
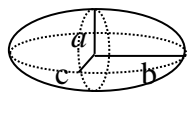
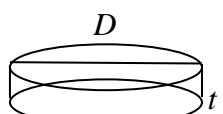
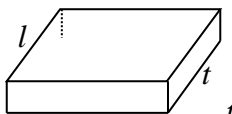
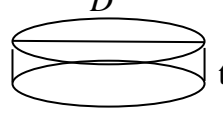
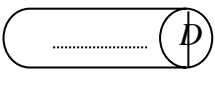
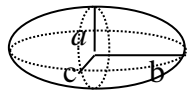
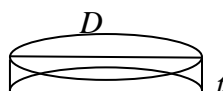
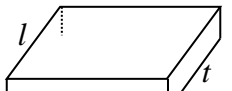
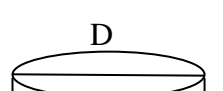
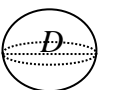
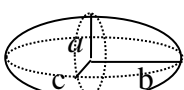
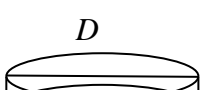
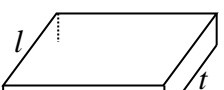

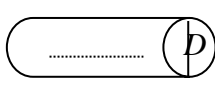
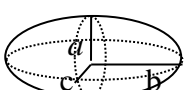
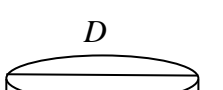
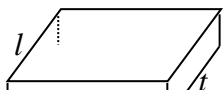
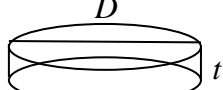
Cr	CuCr <sub>4</sub>	CuCr	Cu <sub>51</sub> Zr <sub>14</sub>	Cu <sub>5</sub> Zr
<b>Крупные частицы</b>				
 $D=2.00$ мкм $f_{secl1} = 5.752 \cdot 10^{-3}$ $S_{l1} = \pi(D/2)^2$	 $a=c=0.3$ мкм $b=1.0$ мкм $f_{secl2} = 5.187 \cdot 10^{-4}$ $S_{l2} = \pi ac + \pi ab$	 $t=0.30$ мкм $D=2.00$ мкм $f_{secl3} = 1.296 \cdot 10^{-3}$ $S_{l3} = \pi(D/2)^2 + Dt$	 $t=0.32$ мкм $l=2.00$ мкм $f_{secl4} = 1.926 \cdot 10^{-3}$ $S_{l4} = \pi l^2 + lt$	 $t=0.32$ мкм $D=2.00$ мкм $f_{secl5} = 1.512 \cdot 10^{-3}$ $S_{l5} = \pi(D/2)^2 + Dt$
<b>Мелкие частицы</b>				
 $D=1.86$ нм $l=8.30$ нм $f_{secs1} = 1.042 \cdot 10^{-4}$ $S_{s1} = \pi(D/2)^2 + Dl$	 $a=c=1.25$ нм $b=4.15$ нм $f_{secs2} = 1.251 \cdot 10^{-4}$ $S_{s2} = \pi ac + \pi ab$	 $t=1.25$ нм $D=8.30$ нм $f_{secs3} = 3.125 \cdot 10^{-4}$ $S_{s3} = \pi(D/2)^2 + Dt$	 $t=1.33$ нм $l=8.30$ нм $f_{secs4} = 4.647 \cdot 10^{-4}$ $S_{s4} = \pi l^2 + lt$	 $t=1.33$ нм $D=8.30$ нм $f_{secs5} = 3.648 \cdot 10^{-4}$ $S_{s5} = \pi(D/2)^2 + Dt$

Таблица 2. Модельное представление частиц вторичных фаз, содержащихся в сплаве Cu-0.6Cr-0.1Zr, взятом в состоянии 8РКУП.

Cr	CuCr <sub>4</sub>	CuCr	Cu <sub>51</sub> Zr <sub>14</sub>	Cu <sub>5</sub> Zr
<b>Крупные частицы</b>				
 $D=1.28$ мкм	 $a=c=0.30$ мкм $b=0.64$ мкм	 $t=0.30$ мкм $D=1.28$ мкм	 $t=0.32$ мкм $l=1.28$ мкм	 $t=0.32$ мкм $D=2.00$ мкм
<b>Мелкие частицы</b>				
 $D=1.86$ нм $l=5.90$ нм	 $a=c=1.25$ нм $b=2.95$ нм	 $t=1.25$ нм $D=5.9$ нм	 $t=1.33$ нм $l=5.9$ нм	 $t=1.33$ нм $D=8.30$ нм

Считалось, что в результате коагуляции мелкие и крупные частицы остальных фаз также приняли сферическую форму. Площади сечений рассеяния электронов на мелких и крупных частицах фаз стали равными  $S_{si}=\pi(D_s/2)^2$  и  $S_{li}=\pi(D_l/2)^2$  соответственно, где  $D_s=5.50$  нм,  $D_l=1.13$  мкм. Коагуляция не привела к изменению объемных долей частиц, находящихся в сплаве. Лишь объемная доля фазы Cr  $f_{secs1}$  при этом получила приращение  $f'_{secs1}$ .

Анализ влияния структурных факторов на электропроводящие свойства сплава был проведен методами аналитического моделирования, представленными в работе [3]. В исходном состоянии рассчитанное значение удельной электропроводимости исследуемого сплава несколько выше экспериментального значения (Таблица 4). Это обусловлено тем, что в модели не были приняты во внимание атомы, которые были обозначены экспериментаторами как иные элементы, содержащиеся в сплаве, массовая доля которых была равна 0.1 вес.% [4].

Таблица 4. Модельные $\delta$ и экспериментальные $\delta_{экс}$ значения удельной электропроводимости сплава в различных структурных состояниях.			
Состояния сплава	исходное	8ЕСАР	8ЕСАР+А
$\delta$ , % IACS	88.9	80.3	88.5
$\delta_{экс}$ , % IACS	84.0±0.6	78.0±0.6	86.0±0.6

Исследование влияния РКУП на удельную электропроводимость сплава Cu-Cr-Zr показало, что причиной ее падения после РКУП является формирование УМЗ структуры с большой протяженностью ГЗ и большой плотностью дислокаций, уменьшение размеров частиц в результате их фрагментации. Восстановление удельной электропроводимости сплава в результате последующего отжига объясняется выделением атомов Cr из матрицы и в некоторой степени коагуляцией сформировавшихся ранее частиц вторичных фаз, уменьшением плотности дислокаций и увеличением размера зерна. Следовательно, в результате предварительной обработки сплава методом РКУП твердый раствор при температуре отжига становится пересыщенным, что приводит к выделению мелких частиц Cr.

### Заключение

Исследование влияния РКУП на эволюцию частиц вторичных фаз в сплаве системы Cu-Cr-Zr в состоянии с предельно низкой концентрацией твердого раствора методами аналитического моделирования, основываясь на известных экспериментальных данных о характере изменения удельного сопротивления в результате 8 проходов РКУП и последующего отжига при 450 °С в течение 1 часа, показало, что в процессе РКУП происходила фрагментация частиц вторичных фаз, сформировавшихся в результате предварительной обработки сплава, без их частичного растворения. В результате последующего отжига – практически полное выделение атомов Cr из матрицы в мелкие частицы Cr и коагуляция сформировавшихся ранее частиц вторичных фаз.

### Литература

1. О.Е. Осинцев, В. Н. Федоров. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
2. K.X. Wei, W. Wei, F. Wang, Q.B. Du, I.V. Alexandrov, J. Hu // Mater. Sci. Engineer.: A. 2011. Vol. 528. № 3. P. 1478-1484.
3. Р.Г. Чембарисова // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. вып. 4. С. 618-626.
4. И.А. Фаизов, Р.Р. Мулюков и др. // Письма о материалах. 2018. Т. 8. №1. С. 110 - 114.
5. Д.В. Шаньгина. Дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Москва. ИМЕТ. 2018.

# ВЛИЯНИЕ ДИСКРЕТНЫХ БРИЗЕРОВ НА МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕПИ ФЕРМИ-ПАСТА-УЛАМА

Ю.В. Бебихов<sup>1</sup>, Е.А. Корзникова<sup>2,3</sup>, С.В. Дмитриев<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Мирнинский политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова, ул. Тихонова 5/1, 678171 Мирный

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

<sup>3</sup>Институт физики молекул и кристаллов, УФИЦ РАН, пр-т. Октября 71, 450075 Уфа  
bebikhov.yura@mail.ru

**Аннотация.** Исследовано влияние дискретных бризеров (ДБ) на макроскопические свойства цепи Ферми-Паста-Улама с симметричным и асимметричным потенциалами. Удельная теплоемкость, тепловое расширение и модуль Юнга мониторяются во время развития модуляционной неустойчивости коротковолновой фононной моды. Нестабильность приводит к образованию хаотических ДБ с последующим переходом к тепловому равновесию. Обнаружено, что ДБ уменьшают удельную теплоемкость цепи и увеличивают тепловое расширение. Модуль Юнга в присутствии ДБ меньше, чем в тепловом равновесии для потенциала с небольшой асимметрией, но он больше, чем в тепловом равновесии для потенциала с большей асимметрией.

С.В.Д. благодарит за финансовую поддержку грант РФФИ № 19-02-00971.

## Введение и описание модели

Открытие дискретных бризеров (ДБ) - пространственно локализованных колебательных мод большой амплитуды в нелинейных бездефектных решетках [1,2] вызвало обширные исследования, посвященные явлению локализации колебательной энергии [3,4], в том числе, и в кристаллах [5]. Методами атомистического моделирования, включая первопринципные расчеты, было показано, что ДБ могут существовать в кристаллах с разным типом химической связи [5]. Из экзотического объекта исследований ДБ превратились в предмет новой главы физики твердого тела, для завершения которой необходимо установить их влияние на макроскопические свойства кристаллов. В настоящей работе эта задача решается для простейшей модели кристалла – нелинейной цепочки Ферми-Паста-Улама [6], представленной на рис. 1.

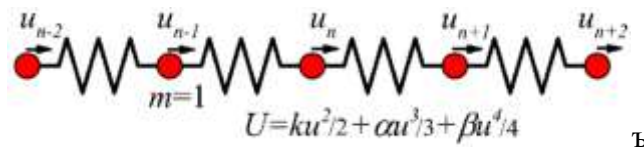


Рис. 1. Цепочка Ферми-Паста-Улама. Материальные точки единичной массы взаимодействуют с ближайшими соседями посредством полиномиального потенциала четвертой степени  $U$ . Мы берем  $k = 1$ ,  $\beta = 3$  и рассматриваем три различных значения  $\alpha$ , а именно,  $\alpha=0, -1/4 -1/2$ . При  $\alpha = 0$  потенциал симметричен, а при выбранных отрицательных значениях имеем асимметричный одноямный потенциал

С этой целью, мы моделируем модуляционную неустойчивость коротковолновой делокализованной нелинейной колебательной моды с волновым вектором на границе зоны Бриллюэна ( $q=\pi$ ), которая приводит к локализации энергии в виде долгоживущих хаотических ДБ и последующему переходу к тепловому равновесию. Макроскопические характеристики цепочки в режиме, когда энергия локализована на ДБ, сравниваются с таковыми в тепловом равновесии, что позволяет выявить влияние ДБ на эти свойства. Начальные условия задаются в виде  $u_n = A \sin(\pi n - \omega t)$ , где  $A$  и  $\omega$  – это амплитуда и частота делокализованной моды. При  $t=0$  все частицы имеют одинаковую энергию, но модуляционная неустойчивость влечет за собой локализацию энергии, которая может быть

охарактеризована параметром локализации  $L = \sum e_n^2 / (\sum e_n)^2$ , где  $e_n$  - энергия  $n$ -ой частицы. Цепочка состоит из  $N=2048$  частиц.

### Результаты моделирования

На рис. 2 представлена временная эволюция параметра локализации при трёх изученных значениях параметра потенциала  $\alpha$  (указан на каждой панели) и различных значениях амплитуды коротковолновой моды. Для всех случаев при  $t=0$  параметр локализации равен  $L = 1/N = 1/2048$ . Вследствие локализации энергии на ДБ из-за развития модуляционной неустойчивости происходит увеличение  $L$ . Затем, когда ДБ постепенно излучают энергию,  $L$  уменьшается, и в конечном итоге система достигает теплового равновесия с  $L$ , колеблющимся вблизи малого значения. Точки максимумов  $L$  отмечены треугольниками.

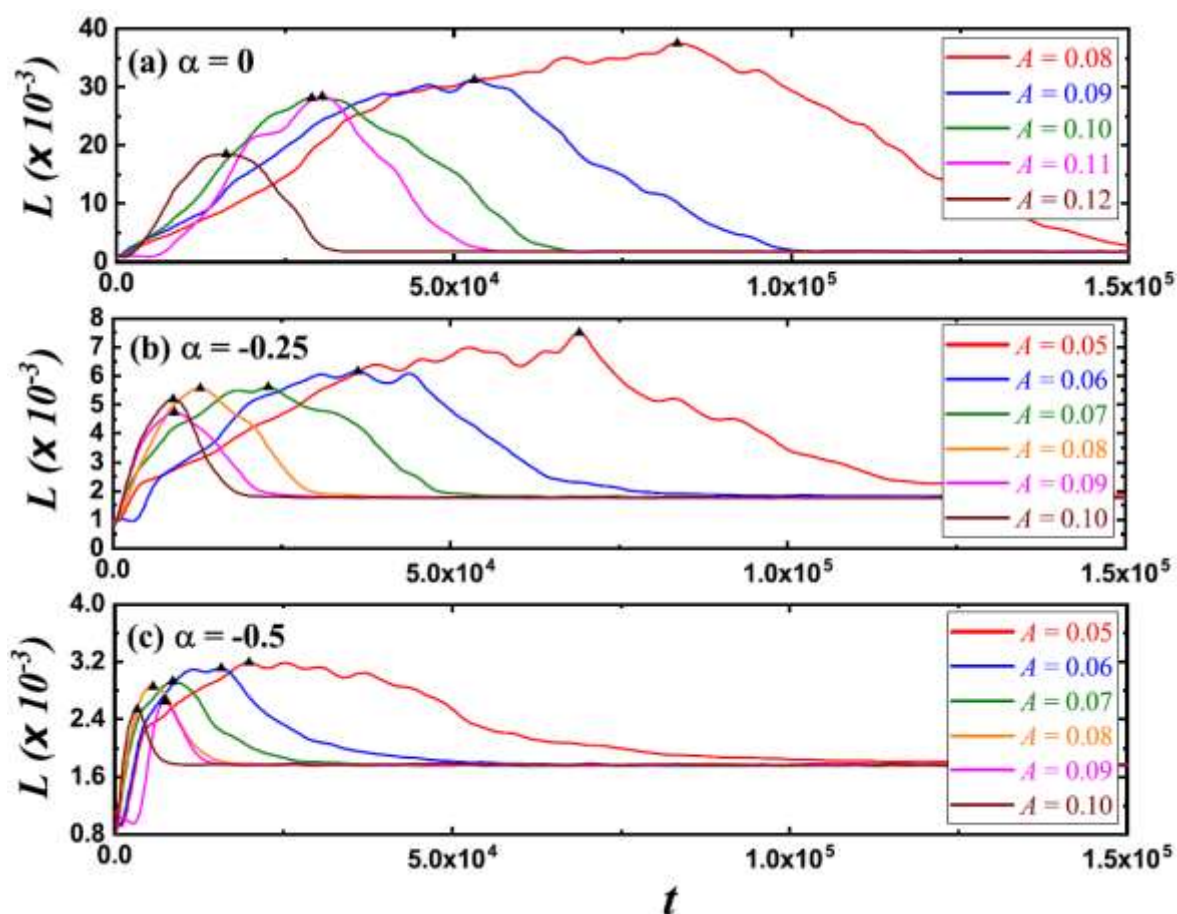


Рис. 2. Изменение параметра локализации как функции времени для различных амплитуд изначально возбужденной коротковолновой модой,  $A$ , для трёх изученных значений параметра потенциала  $\alpha$  (указан на каждой панели)

На рис. 3 показано изменение во времени удельной теплоемкости цепочки, нормированной на амплитуду коротковолновой моды  $A$ , для различных значений  $A$  при трех значениях параметра  $\alpha$ , характеризующего асимметрию потенциала. Черные треугольные указывают значения, соответствующие максимуму параметра локализации  $L$ . Можно видеть, что удельная теплоемкость близка к минимальным значениям, когда в системе находятся ДБ, и она увеличивается по мере приближения системы к тепловому равновесию. Это означает, что ДБ снижают теплоемкость цепочки.

Аналогичные результаты были получены для изменения во времени напряжения в цепочке и модуля Юнга цепочки.

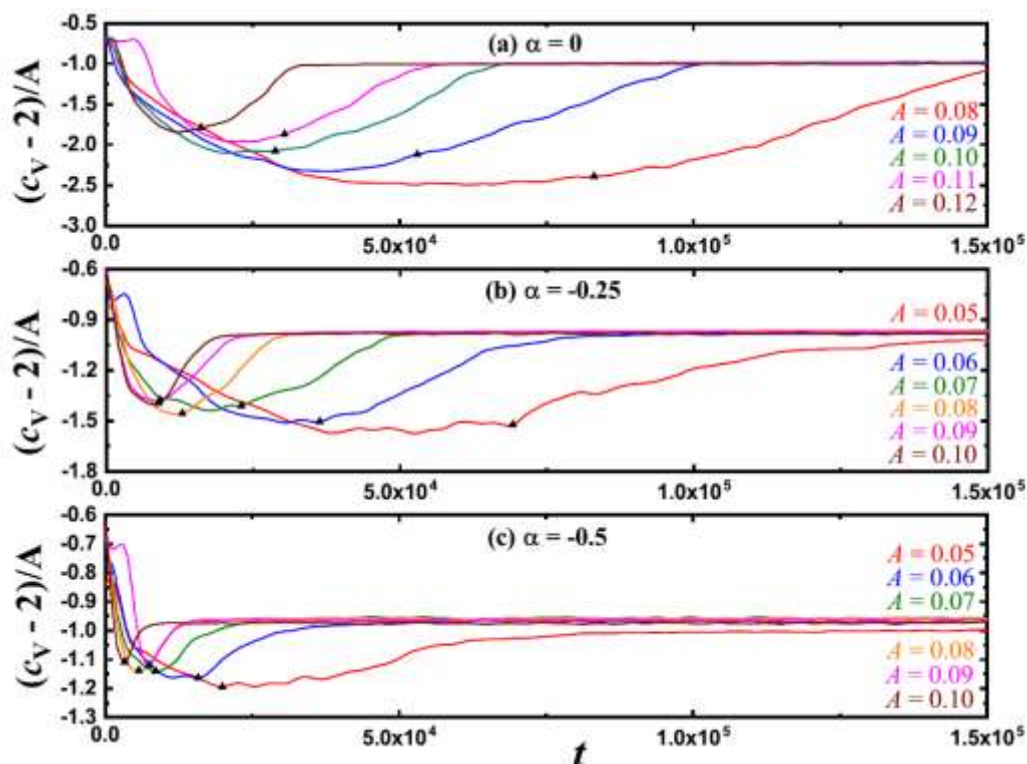


Рис. 3. Удельная теплоемкость, нормированная на амплитуду коротковолновой моды  $A$ , как функция времени для различных значений  $A$  при трех значениях параметра  $\alpha$ , характеризующего асимметрию потенциала. Черные треугольные указывают значения, соответствующие максимуму параметра локализации  $L$ .

### Заключение

В результате проведенных расчетов выяснилось, что для любых значений  $\alpha$  удельная теплоемкость цепочки снижается за счет ДБ. Это связано с жестким ангармонизмом цепочки, когда частоты ДБ растут с амплитудой. Рост частоты ДБ приводит к увеличению скоростей частиц и, следовательно, их росту кинетической энергии системы, что приводит к уменьшению удельной теплоемкости. В цепочке с ангармонизмом мягкого типа частота ДБ падает с ее амплитудой, и имеем противоположный эффект, то есть рост теплоемкости за счет ДБ.

Внутреннее напряжение в цепочке с симметричным потенциалом ( $\alpha=0$ ) не возникает. Для отрицательных значений  $\alpha$  в цепочке с периодическими граничными условиями возникает отрицательное (сжимающее) напряжение. Сжимающее напряжение больше при наличии в системе ДБ, и, следовательно, ДБ увеличивают тепловое расширение цепи с жестким типом нелинейности.

В цепи с симметричным потенциалом ДБ уменьшают модуль Юнга, но с увеличением асимметрии потенциала эффект становится слабее и при больших  $|\alpha|$  он становится даже обратным, т.е. наблюдается увеличение модуля упругости за счет ДБ.

### Литература

1. A.S. Dolgov // Sov. Phys. Solid State. 1986. 28. P. 907.
2. A.J. Sievers, S. Takeno // Phys. Rev. Lett. 1988. 61. P. 970.
3. S. Flach, C.R. Willis // Phys. Rep. 1998. 295. P. 181.
4. S. Flach, A.V. Gorbach // Phys. Rep. 2008. 467. P. 1.
5. S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova, J.A. Baimova, M.G. Velarde // Phys. Usp. 2016. 59. P. 446.
6. S. Flach, A. Gorbach // Chaos. 2005. 15. P. 015112.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ДВУДОЛЬНЫХ БИМЕТАЛЛОВ ПРИ ВНЕШНЕМ ГАРМОНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

**П.В. Захаров<sup>1</sup>, А.М. Ерёмин<sup>1</sup>, М.Д. Старостенков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет им. В.М. Шукина, Бийск*

<sup>2</sup>*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул  
zakharov1@rambler.ru*

**Аннотация.** В работе проводится исследование структуры дислокаций вблизи границы двудольного биметалла Ni-Al при интенсивном внешнем гармоническом воздействии. В качестве метода выбран метод молекулярной динамики, с применением потенциалов полученных методом погруженного атома. В работе проанализировано поведение дислокационных сегментов от интенсивности воздействия при наличии вакансий вблизи границы двудольного биметалла. Показано, что частота воздействия существенно влияет на изменение структуры биметалла. Сравнение с отжигом дефектов показало, что структурные изменения дислокаций происходят при меньших температурах, а скорость их протекания выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Алтайского края в рамках научного проекта № 18-42-220002 р\_а.

## Введение

С переходом к нано-размерным материалам резко возрос теоретический и экспериментальный интерес к биметаллическим наночастицам. Уникальные физические и химические свойства биметаллических частиц связаны с их структурными, электронными и оптическими свойствами [1]. При этом структура биметаллических наночастиц определяется распределением в ней металлов. Частицы могут быть организованы в виде упорядоченного сплава, например двудольные биметаллы, иметь произвольный состав, либо иметь архитектуру типа «ядро-оболочка». Такие материалы привлекают значительный исследовательский интерес в связи с их потенциальным применением в области гетерогенного катализа, так как они часто более активны по сравнению со своими монометаллическими аналогами. Улучшение свойств этих систем связывают со сложным взаимодействием электронов двух металлов и эффектами изменения параметров решетки в биметаллических сплавах или на межфазных границах двух металлов [2].

Особый интерес вызывают соединения Ni-Al. Биметаллические нанокластеры имеют практическое значение для формирования токовых и потенциальных контактов в элементах электроники в связи с тем, что работа выхода электронов сильно зависит от реальной структуры биметаллов. Кроме того, тонкие покрытия Ni-Al активно используются для реактивного химического сращивания полупроводниковых структур в многослойные интегральные схемы с целью повышения плотности упаковки отдельных элементов за счет реализации трехмерной архитектуры [3].

Влияние периодических внешних воздействий на дислокацию и связанные с этим возможности исследования динамических свойств и внутренней микроструктуры кристаллов изучены довольно подробно [4]. Тем не менее, гармонические внешние воздействия не исчерпывают всего возможного спектра внешних воздействий на материал. В ряде практически важных случаев дислокационная структура кристалла подвергается воздействию именно случайных сил (радиационное облучение, вибрации различной термомеханической природы).

В [5] нами изучено поведение данного биметалла при интенсивных внешних воздействиях в виде ударных волн. Рассмотрены некоторые динамические эффекты и структурные изменения. Здесь мы рассматриваем влияние внешнего периодического воздействия на частотах фононных спектров кристаллов биметалла Ni-Al на дислокационную сетку границы двудольных биметаллов при наличии точечных дефектов в

виде вакансий. Что может быть полезным при построении теории движения дислокаций в неравновесных системах.

### Методы исследования

Исследуемые в работе процессы отличает высокая скорость протекания, что затрудняет прямые наблюдения. Поэтому наиболее оптимальным видится использование методов компьютерного моделирования. В качестве метода компьютерного моделирования был выбран метод молекулярной динамики, в связи с тем, что он позволяет проводить эксперименты с заданными скоростями атомов и описывать динамику исследуемых процессов в реальном времени. Данный метод хорошо себя зарекомендовал при изучении процессов на границе раздела фаз металлов и сплавов. Исследование проводилось с помощью пакета LAMMPS Molecular Dynamics Simulator [6], который обладает обширным набором поддерживаемых потенциалов. Для расчетов применялся графический ускоритель nvidia tesla k40, позволяющий производить вычисления с двойной точностью.

В качестве потенциальной функции межатомного взаимодействия использовался потенциал, входящий в стандартный набор LAMMPS, рассчитанный в рамках метода погруженного атома.

Температура расчетной ячейки задавалась путем присвоения атомам случайных скоростей в соответствии с распределением Максвелла-Больцмана. Шаг численного интегрирования уравнений движения равнялся 1 фс.

В работе рассматривалась модель двудольного биметалла (рис.1 а), имеющей форму прямоугольного параллелепипеда, число атомов в расчетной ячейке составляло  $4,5 \cdot 10^5$ . Для получения двудольных модельных биметаллов два исходных однокомпонентных кристалла разных металлов размещались на расстоянии порядка  $2,5 \text{ \AA}$  друг от друга. После чего производилась релаксация структуры, при свободных граничных условиях вдоль всех осей. Далее случайным образом в биметалле удалялись 3 % атомов, тем самым формировались вакансии. Производилась повторная релаксация с охлаждением модели до 5 К.

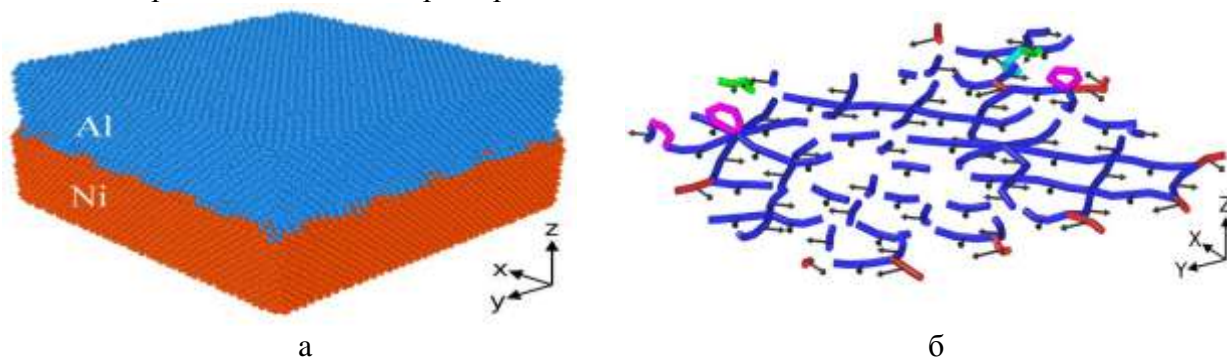


Рис. 1. Модель двудольного биметалла: (а) Объемный вид частицы Ni-Al, содержащей  $4,5 \cdot 10^5$  атомов; (б) сетка дислокаций на границе металлов с указанием векторов Бюргерса (синие – perfect dislocation, фиолетовые – Strain-rod dislocation, зеленые – Shockley dislocation, голубой – frank dislocation, красны – прочие dislocation)

После повторной релаксации формировалась характерная сетка дислокаций на границе металлов (рис. 1 б). Периодическое гармоническое воздействие осуществлялось по закону  $Z = A \sin(\omega t)$ , где  $A$  – амплитуда внешнего воздействия,  $\omega$  – частота колебаний области. Данные гармонические законы вводились через команды встроенных в LAMMPS математических функций и переменные. Колебания производились по оси  $Z$  с частотами от 0,1 до 0,2 ТГц, и с амплитудами от  $0,05 \text{ \AA}$ . Такой диапазон позволяет охватить часть спектра малоамплитудных колебаний атомов для рассматриваемого биметалла. Производилось не менее трех компьютерных экспериментов с одинаковыми начальными параметрами для сравнения полученных результатов.

## Результаты и обсуждение

На начальном этапе исследовалось изменение дислокационной структуры при нагреве двудольного биметалла. Рассматривалась зависимость длины дислокационных сегментов от времени (рис. 2 а) по типам дислокаций. Общая протяженность сетки дислокаций при этом оставалась примерно на одном значении. Вакансии концентрировались преимущественно в узлах сетки дислокаций несоответствия после релаксации.

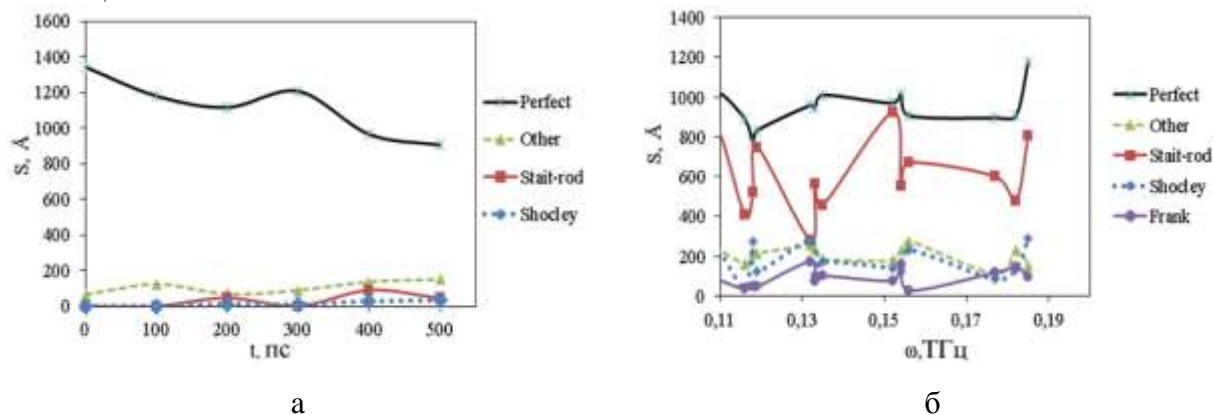


Рис. 2. Изменение длины дислокационных сегментов при отжиге (а) до температуры 800 К, и в зависимости от частоты внешнего гармонического воздействия (б) через 500 пс эксперимента

На рис. 2 б отчетливо видны пики для ряда частот воздействия. Их положение на шкале частот связано с размером моделируемой ячейки и обусловлено наличием волн отражения от сетки дислокаций и поверхности двудольного биметалла. Уменьшение размеров толщины слоя Al приводило к их уплотнению, а увеличение слоя Al, соответственно, к разряжению.

### Выводы

Методом молекулярной динамики исследуется поведение дислокаций несоответствия на границе биметалла Ni-Al при гармоническом внешнем воздействии. Исследование проводилось в случае наличия точечных дефектов в виде вакансий на стороне Al. Вакансии способствовали формированию дислокационных петель и выходу дислокаций на поверхность кристалла.

Получено распределение по типам сформированных дислокаций в зависимости от частоты внешнего гармонического воздействия. В результате изучения динамики дислокационных сегментов установлено, что общее количество сегментов и их общая длина, остаются такие же. В то же время дислокации несоответствия преобразуются в другие виды: Strair-rod, Shockley, Frank. Полученные результаты могут быть полезны при производстве биметаллических частиц и их применении в качестве катализаторов.

### Литература

1. O.G. Ellert, M.V. Tsodikov, S.A. Nikolaev, V.M. Novotortsev // *Advances in Chemistry*. 2014. V. 83. No. 8. P. 718-732
2. U. Sanyal, D. Therese, R. Jagirdar Balaji // *Dalton Trans*. 2013. V. 42. No. 19. P. 7147-7157.
3. D.V. Shirokorad, G.V. Kornich, S.G. Bug // *Physics of the Solid State*. 2017. V. 59. No. 1. P. 189-199.
4. D.V. Zagulyaev, S.V. Konovalov, V.V. Shlyarov, E.A. Anuchina, I.A. Komissarova and V.E. Gromov // *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 2016. V. 150. No. 1. P. 1-6.
5. A.I. Cherednichenko, P.V. Zakharov, M.D. Starostenkov, M.O. Sysoeva, A.M. Eremin // *Computer Research and Modeling*. 2019. V. 11. No. 1. P. 109-117
6. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator <http://lammps.sandia.gov/>



# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

С.Р. Шехтман<sup>1</sup>, Р.Г. Фаррахов<sup>1</sup>, И.А. Рамазанов<sup>1</sup>, Е.В. Парфенов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет», Уфа  
shex@inbox.ru

**Аннотация.** В работе рассматривается использование титанового сплава с эффектом памяти формы Ti-18Zr-15Nb с перспективными покрытиями для изготовления медицинских имплантатов. В данной работе рассматривается плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) в импульсном биполярном режиме с разными частотами для защиты поверхности от агрессивного воздействия. Приводятся изображения SEM, при двух режимах на частотах 300 и 1000 Гц. Описываются результаты элементного и фазового анализа покрытий. В результате сравнения показано, что проведение процесса ПЭО при 1000 Гц обеспечивает формирование более однородного покрытия с высоким качеством, чем покрытие, полученное при 300 Гц.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-69-47029.

## Введение

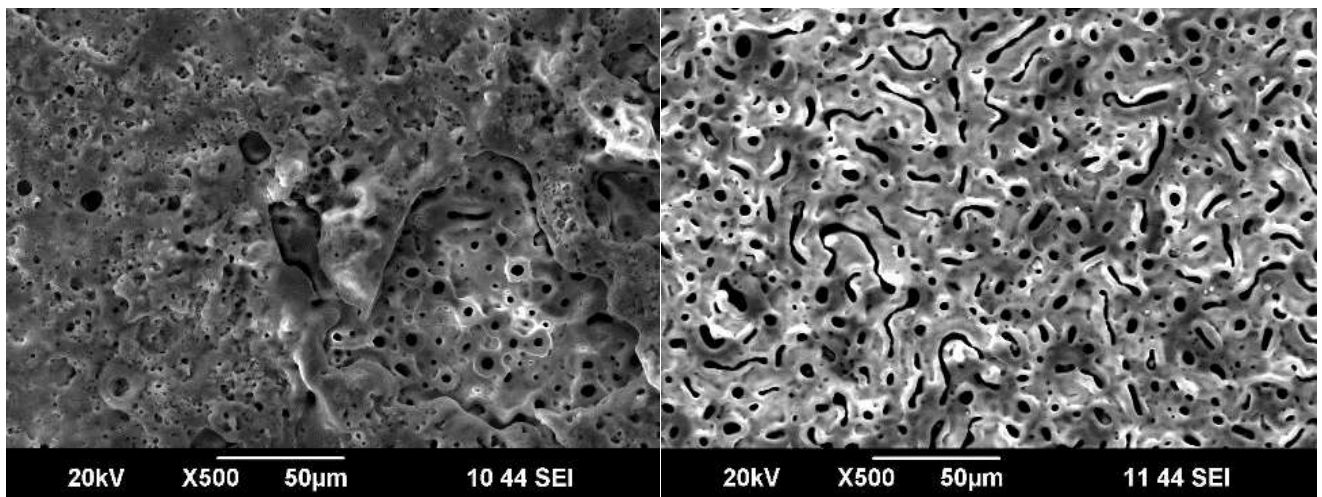
В последнее время сплавы с памятью формы привлекают значительный интерес для применения в травматологии. Например, сплавы TiNi, TiNiCu, CuAlNi, CuAlMn, CuAlBe, FeMn, FeMnSi, TiNb, TiZrNb могут накапливать обратимую деформацию до 10-15% в незагруженном состоянии под воздействием внешнего источника силы или температуры [1]. Один из новых перспективных сплавов с памятью формы, обладающий как биохимической, так и биомеханической совместимостью, основан на системе Ti-Zr-Nb [2]. Кроме того, для улучшения биосовместимости и защиты сплава в среде человеческого тела поверхностный слой должен быть модифицирован функциональным покрытием, например, методом плазменного электролитического оксидирования [3,4]. В результате новый сплав с памятью формы и модификация поверхности обеспечат превосходную биоинтеграцию устройства в организм человека и будут способствовать применению в травматологии.

## Анализ ПЭО-покрытий

Исследования проводились на образцах в виде дисков диаметром 9 мм, вырезанных из сплава Ti-18Zr-15Nb, полученных от Национального исследовательского технологического университета МИСиС. Плазменное электролитическое оксидирование проводилось в импульсном биполярном режиме на частотах 300 и 1000 Гц. В качестве электролита использовали водный раствор 20 г/л Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O; его температура поддерживалась постоянной на уровне 20 ± 1 °С. Поверхностный слой исследовался на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) и на рентгеновском дифрактометре.

Полученные на различной частоте ПЭО-покрытия представляли собой плотные пленки серого цвета, причем покрытия, полученные по режиму 300 Гц, имеют более светлый бело-серый оттенок, тогда как при формировании с частотой 1000 Гц наблюдается равномерное однородное серое покрытие.

Изображения СЭМ показывают вид сверху ПЭО покрытий на сплаве Ti-Zr-Nb для двух режимов обработки при 300 и 1000 Гц (рис. 1). Анализ изображений, полученных при х500, показывает, что защитные слои, сформированные при 1000 Гц (рис. 1, б), имеют более равномерное распределение пор по сравнению с таковым при 300 Гц (рис. 1, а). Поверхностный слой при 300 Гц имеет преимущественно круглые поры, а при 1000 Гц также появляются удлиненные поры. Размер пор варьируется от 0,5 до 10 мкм, а удлиненные поры имеют ширину 3-5 мкм и длину до 30 мкм.



а) ПЭО-покрытие, полученное при 300 Гц

б) ПЭО-покрытие, полученное при 1000 Гц

Рис. 1. СЭМ-изображения ПЭО-покрытий при различных частотах обработки

Применение режима обработки с использованием частоты 1000 Гц позволяет получить более однородное покрытие без поверхностных дефектов, которые появляются при 300 Гц в виде областей с очень маленькими и очень большими порами.

Сформированные оксидные пленки, полученные по режиму 300 Гц, имеют толщину  $21,23 \pm 1,18$  мкм, тогда как при осаждении с частотой 1000 Гц –  $17,31 \pm 5,28$  мкм. Формирование пленок в режиме 1000 Гц, приводит к получению покрытий более однородных и менее дефектных. Кроме того, в результате ПЭО воздействия образовывались шероховатые поверхности со значительным количеством открытых пор, как в случае TZN\_300, так и TZN\_1000.

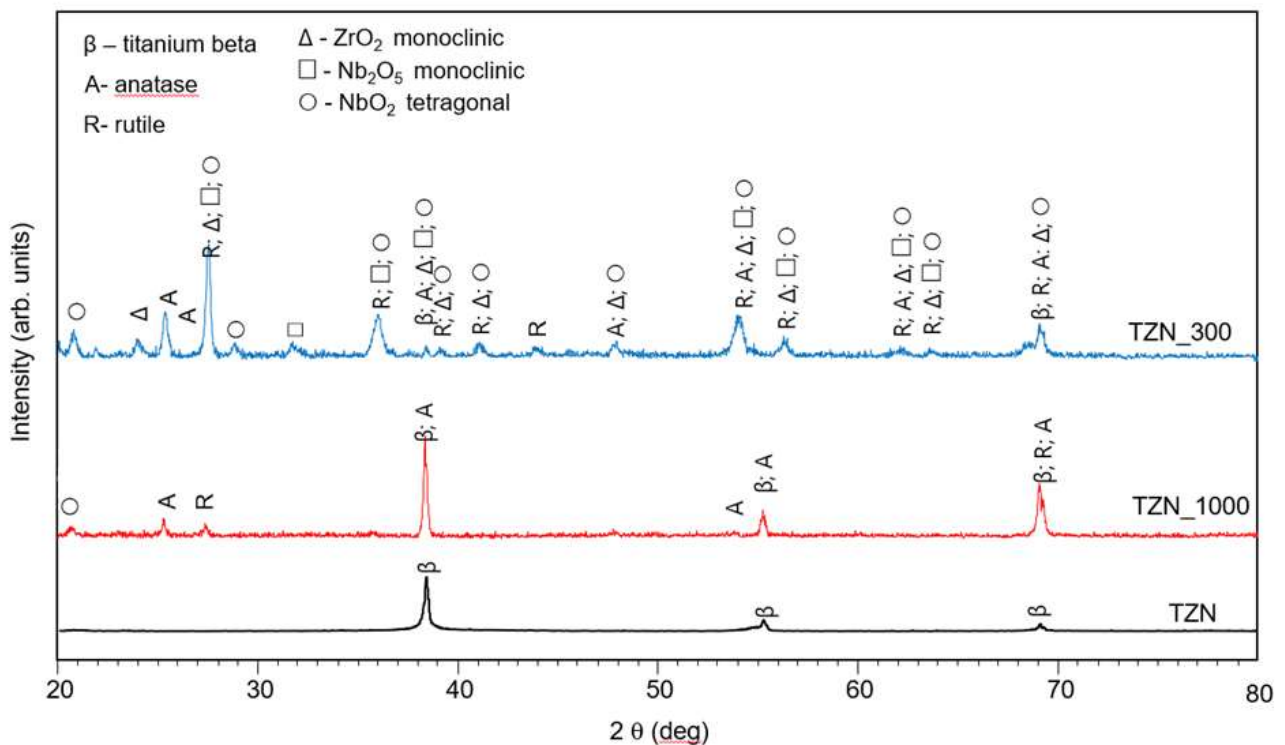


Рис. 2. Рентгенограммы образцов с ПЭО-покрытием, полученном на частотах 300 и 1000 Гц

Анализ ЭДС показывает, что покрытие содержит оксиды титана, циркония и ниобия (табл. 1). Ti равномерно распределен по поверхности, тогда как Zr, Nb и O меньше появляются в порах покрытия. Для ПЭО покрытия с частотой 1000 Гц, содержание Ti и Zr на 25 и 60 % больше, соответственно, чем при ПЭО с частотой 300 Гц, а для Nb – меньше на 30 - 60 %. Для ПЭО с частотой 300 Гц поверхностные дефекты содержат значительное количество P; это показывает, что более длинные импульсы ПЭО способствуют осаждению компонента электролита в покрытие.

Таблица 1

Результаты количественного элементного анализа образцов с ПЭО покрытиями

Режим	Элементы, вес %				
	Ti	Zr	P	Nb	Others
TZN_300	34,787	22,034	20,763	20,148	2,268
TZN_1000	36,074	21,831	20,868	19,472	1,754

На рис. 2 показаны рентгенограммы образцов из сплава Ti-Zr-Nb в исходном состоянии и с ПЭО покрытием, полученном с различной частотой воздействия. Сравнение образцов с покрытием и в исходном состоянии показывает, что три пика совпадают и соответствуют  $\beta$ -фазе титанового сплава. Анализируя же ПЭО покрытие, полученное на различных частотах, можно говорить о наличии в поверхностном слое TiO<sub>2</sub> (анатаз и рутил). Кроме того, в покрытии с частотой 300 Гц в поверхностном слое появляются и другие оксиды на основе Nb (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>2</sub>) и Zr (ZrO<sub>2</sub>).

### Заключение

Исследование образцов с покрытиями ПЭО на сплаве с эффектом памяти формы Ti-18Zr-15Nb показали возможность получения сплошных покрытий на данном сплаве. Плазменное электролитическое оксидирование сплава Ti-Zr-Nb при частоте 1000 Гц обеспечивает формирование более однородного поверхностного слоя с лучшим качеством, чем при обработке при 300 Гц. Ожидается, что наблюдаемая пористая морфология покрытия будет способствовать интеграции с костной тканью, а наличие инертного оксида уменьшит выход ионов металла в жидкости организма.

### Литература

1. Geetha, M., A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 2009. 54(3), P. 397-425.
2. 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: Microstructure, texture and functional properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. 800, P. 320-326.
3. Parfenov, E.V., A. Yerokhin, R.R. Nevyantseva, M.V. Gorbakov, C.J. Liang, and A. Matthews, Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling. *Surface and Coatings Technology*, 2015. 269, P. 2-22.
4. Santos-Coquillat, E. Martínez-Campos, M. Mohedano, R. Martínez-Corriá, V. Ramos, R. Arrabal, E. Matykina, In vitro and in vivo evaluation of PEO-modified titanium for bone implant applications, *Surface and Coatings Technology*, 2018. 347, P. 358-368.

# КАССЕТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛАСТИН ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

А.И. Простомологов<sup>1</sup>, Н.А. Вerezуб<sup>1</sup>, В.Т. Бублик<sup>2</sup>, А.И. Воронин<sup>2</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва*

<sup>2</sup>*НИТУ «МИСус», Москва*

aprosto@inbox.ru

**Аннотация.** Рассмотрена перспективная модификация метода Бриджмена в виде процесса кассетной кристаллизации для выращивания пластин термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута. С помощью математического моделирования установлены закономерности формирования температурного поля в ростовой кассете в зависимости от темпов её охлаждения. Показано, что конструктивные особенности кассеты существенно влияют на скорость её охлаждения и форму фронта кристаллизации. Для выращенных поликристаллических пластин проведен рентгенодифрактометрический контроль однородности состава по длине и сечению образцов. Дана рентгеноструктурная оценка формы фронта кристаллизации. Измерение термоэлектрических свойств образцов проведено методом Хармана.

Работа выполнена на вычислительной базе ИПМех РАН (тема АААА-А20-120011690136-2) при поддержке гранта РФФИ 18-02-00036.

## Введение

Основной проблемой, возникающей при кассетном выращивании пластин термоэлектрического (ТЭ) материала [1], является неустойчивость роста поликристалла, которая проявляется в виде дендритного роста. В этом случае возникает химическая и фазовая микро-неоднородность, которая не только отрицательно сказывается на уровне и однородности ТЭ параметров, но и на механических свойствах получаемых пластин, приводя к их разрушению в процессе вырезки из них элементов термобатарей.

Основной технологической целью является получение достаточно однородных пластин ТЭ материала, обладающих благоприятной текстурой для реализации анизотропии электрофизических свойств, характерной для ромбоэдрической кристаллической решетки. Однородность слитков по длине и сечению и четкая текстура материала, при которой плоскости базиса располагаются параллельно оси роста, обеспечивают не только хорошие ТЭ свойства, но и достаточную прочность получаемого материала. В то же время дендритный тип кристаллизации характеризуется случайными кристаллографическими ориентациями кристаллов по отношению к оси роста. Поэтому основной задачей является подавление ликвации при выращивании слитков ТЭ материалов и получение высокой воспроизводимости ТЭ свойств в выращенных поликристаллических пластинах.

## Математическое моделирование процесса и экспериментальные результаты

Схема модели для тепловых и массообменных процессов в отдельной кассете представлена на Рис. 1а. Кассета состоит из графитового корпуса I, в котором имеется ряд полостей: основная полость с кристаллизующимся расплавом II, полость для затравки кристалла III, каналы для заливки расплава IV и отверстия для сборки кассет в блоки V. Габаритные размеры отдельной кассеты ( $x \times y \times z$ ):  $4.4 \times 6 \times 1.3$  см<sup>3</sup>. Исходный расплав заполняет кассету между двумя узкими пластинами из графита, вдоль которых создают градиент температур. Преимущество этого метода заключается в том, что возможно использовать одновременно большое количество щелевых прослоек между графитовыми пластинами и тем самым получать большое количество ТЭ пластин за один процесс кристаллизации.

Трехмерная модель ростового узла разработана на основе метода конечных элементов. Её конструктивные элементы показаны на Рис. 1б. В тепловом узле радиационный нагрев блока кассет от резистивного нагревателя играет значительную роль.

Температуры солидуса  $T_s = 863$  К и ликвидуса  $T_l = 865$  К выбраны по диаграмме состояния системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  [2].

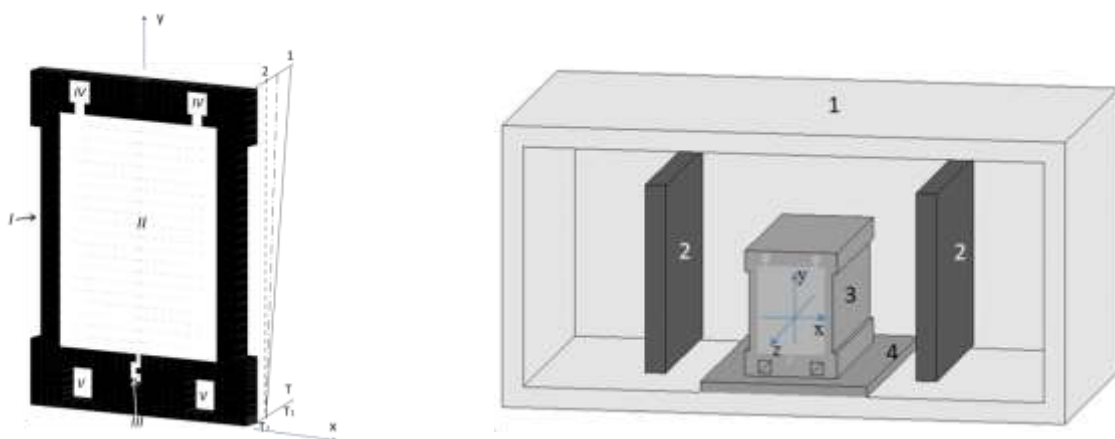


Рис. 1. Модели кассеты (а) и ростового узла (б):

- (а) графитовый корпус – I; полости с кристаллизующимся материалом (основной объем – II, полость для зародыша кристалла – III, каналы для заливки расплава – IV); отверстия для сборки кассет в блоки – V. На температурной оси:  $T_1$  – начальная и  $T_2$  – конечная температуры, соответствующие показанным линейным температурным профилям на боковой стенке кассеты в начале, середине и конце процесса кристаллизации.
- (б) водоохлаждаемая стальная камера – 1, нагреватель – 2, кассетный блок – 3, массивная стальная плита – 4.

Пластины ТЭ материалов n- и p-типа проводимости на основе тройных твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  были получены кассетной кристаллизацией из расплава. Скорость кристаллизации изменяли от 1.2 мм/мин до 0.15 мм/мин. В пластинах, выращенных при большей скорости кристаллизации, наблюдается дендритная микроструктура. Металлографические изображения пластин приведены на Рис. 2. Существует связь между радиальной неоднородностью состава твердого раствора и формой фронта кристаллизации. При плоской форме фронта кристаллизации не наблюдается радиальная неоднородность состава тройных твердых растворов и связанные с ней ТЭ свойства остаются постоянными. Однако при искривлении фронта кристаллизации, возникающем в результате возрастания радиальных тепловых потоков, отмечается радиальное изменение параметров кристаллической решетки, свидетельствующее об изменении концентрации твердого раствора.



Рис. 2. Изображения структуры пластин, выращенных при скорости кристаллизации 1.2 (а) и 0.3 (б) мм/мин.

Математическое моделирование тепловых процессов в кассете показало, что при достаточно быстром снижении нагревательной мощности может происходить смена устойчивого вертикального градиента температуры в кассете на неустойчивый профиль, что

вызывает конвективное движение, приводящее к существенному искривлению фронта кристаллизации, что способствует возникновению дендритного роста.

Рентгено-дифрактометрический контроль однородности состава проведен по длине и сечению образцов для измерения параметра решетки и анализа их структуры по уширению дифракционных линий. С помощью построения прямых полюсных фигур исследована ориентация плоскостей спайности относительно плоскости пластины и оси роста. Дана рентгеноструктурная оценка формы фронта кристаллизации. Измерение ТЭ свойств проведено методом Хармана. ТЭ свойства материалов n- и p-типа проводимости, полученных при разных скоростях кристаллизации, приведены в Таблице. Можно отметить, что максимальное значение ТЭ эффективности наблюдается для пластин p- и n-типа, полученных при скорости кристаллизации 0.15 мм/мин. Таким образом, исследования структуры, позволяющие оценить форму фронта кристаллизации, позволили выбрать оптимальную скорость роста, при которой подавляется дендритная кристаллизация, приводящая к микро-неоднородности состава для пластин n- и p-типа проводимости. Установлено, что при оптимальной скорости кристаллизации и толщине пластины плоскости спайности ориентируются почти параллельно плоскости пластины и оси роста, что позволяет максимально использовать анизотропию физических и механических свойств, характерную для ромбоэдрической кристаллической решетки твердых растворов на основе халькогенидов Bi и Sb.

Таблица. ТЭ параметры:  $\sigma$  – электропроводность,  $\alpha$  – коэффициент термоЭДС,  $Z$  – ТЭ эффективность.

Скорость кристаллизации, мм/мин	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\alpha$ , мкВ/К	$Z \times 10^{-3}$ , К <sup>-1</sup>
n-тип проводимости			
1.2	1130	175	2.65
0.3	1050	185	2.80
0.15	900	210	3.00
p-тип проводимости			
1.2	1420	160	2.75
0.3	1330	170	2.95
0.15	1250	180	3.10

### Заключение

Подавление дендритной кристаллизации при уменьшении скорости кристаллизации до 0.3 мм/мин повышает химическую однородность твердого раствора в макро- и микрообъемах. Исследования показывают небольшое рассеяние текстуры до 3-4 угл. град. в центре и на периферии пластины. Данные по структуре хорошо согласуются с металлографическим изображением. Текстура по длине слитка принципиально не меняется.

### Литература

1. Ю.М. Белов, В.Ф. Пономарев, А.В. Тельшев, Д.Г. Рябинин. Кристаллическая пластина, прямоугольный брусок, компонент для производства термоэлектрических модулей и способ получения кристаллической пластины // Патент РФ. № 2402111. Оpubл. 20.10.2010. 15 с.
2. T. Caillat et al. Study of the Bi-Sb-Te ternary phase diagram // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1992. V. 53. No. 2. С. 227–232.

# АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНЫХ ВОЛН В ГРАФЕНЕ

И.А. Шепелев<sup>1</sup>, А.С. Семенов<sup>2</sup>, С.В. Дмитриев<sup>3</sup>, Е.А. Корзникова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83, 410012, г. Саратов, Россия

<sup>2</sup> Мирнинский политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета, ул. Тихонова, 5/1, Мирный, 678174, Россия

<sup>3</sup> Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054, Россия  
elena.a.korznikova@gmail.com

**Аннотация.** Слоистые материалы, состоящие из слабо связанных жестких слоев, представляют интерес в современном материаловедении, поскольку они проявляют новые механизмы деформации при сжатии вдоль слоев. Данная работа посвящена моделированию плоских ударных волн, распространяющихся в гексагональной решетке графена. Показано, что затухание ударной волны происходит быстрее для волн, движущихся вдоль направления кресло, по сравнению с направлением зигзаг. Эти результаты объясняются с учетом механизма диссипации энергии, основанного на анализе колебаний валентных углов и длин валентных связей, инициируемых ударной волной. В нашем исследовании раскрываются механизмы переноса и диссипации энергии в слоистых материалах, подверженных высокоскоростному нагружению вдоль слоев.

Работа выполнена при поддержке гранта Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-815.2020.2.

## Введение

Механическим свойствам графена к настоящему моменту посвящено огромное число работ [1,2], однако большинство тензочувствительных свойств графена и других двумерных материалов было проанализировано для случаев малых скоростей деформации, в то время как новые лазерные технологии в настоящее время позволяют исследовать свойства материалов со скоростями деформации до  $10^{10} \text{ с}^{-1}$ , выявляя новые механизмы их деформации и фазовых превращений [3,4]. Для 3D-материалов известно, что их стабильность, функциональные и механические свойства, а также сценарии развития дефектных систем в значительной степени зависят от скорости деформации [5].

Анализ работ, посвященных исследованию влияния высоких скоростей деформации на структуру и свойства двумерных материалов, выявил существенное отличие от таковых при конвенциональных скоростях деформации. Например, в экспериментальном исследовании [6] было показано, что углеродные нанотрубки при сжатии ударной волной повреждаются гораздо сильнее, чем при статическом сжатии при том же уровне давления. Графен обладает потенциалом поглощения ударных волн без разрушения [7] или в качестве промежуточного слоя для отражения и ослабления ударной волны [8]. В настоящей работе с помощью молекулярно-динамического моделирования исследованы особенности распространения плоских продольных ударных волн в графене в направлении зигзаг и кресло. Такие волны можно возбуждать, например, в трехмерном монокристалле графита, воздействуя параллельно направлению слоев. Слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия между плоскостями не оказывают заметного влияния на распространение энергии высокой плотности в плоскости сжимающих ударных волн вдоль плоскостей, сводя задачу к рассмотрению динамики в одной плоскости. Целью данной работы является проведение тщательного анализа тонких структурных параметров и каналов рассеяния энергии в гексагональной решетке графена подвергнутой ударной нагрузке.

## Модель и методы

В исследовании используется декартова система координат, ось  $X$  соответствует направлению зигзаг, а ось  $Y$  – направлению кресло. В работе рассматривается двумерная

нанолента графена с гексагональной структурой. Исследования проводятся методом молекулярной динамики с помощью программного пакета LAMMPS [14]. Для описания межатомного взаимодействия в графене использовался потенциал AIREBO [15], ранее успешно апробированный на различных видах задач [16,17]. Граничные условия – периодические по обоим направлениям. На рис. 1 схематично представлена исследуемая решетка графена.

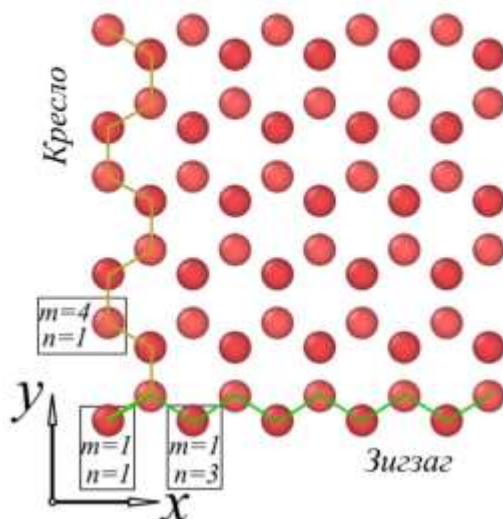


Рисунок 1: Схематичное изображение исследуемой решетки– нанолента графена. На рисунке показаны два кристаллографических направления - зигзаг (в направлении оси  $X$ ) и кресло (в направлении оси  $Y$ , а также показана используемая нумерация атомов ( $m$  – в направлении кресло,  $n$  – в направлении зигзаг))

В настоящей работе для запуска такого вида волны целому ряду атомов сообщалась начальная энергия  $E_0$ , достаточная для того, чтобы возмущение начало распространяться со сверхзвуковой скоростью. В результате рождалась плоская волна с достаточно большим временем жизни. Моделирование показало, что плоская волна способна существовать как в случае распространения вдоль направления зигзаг, так и в случае направления кресла.

Было установлено, что ударные волны могут быть инициированы путем придания начального импульса одному атомному ряду в направлении, нормальном к этому ряду. Такие начальные условия не соответствуют профилю ударной волны, который формируется после переходного периода около 0,1 пс. Ударные волны движутся со скоростью, превышающей скорость звука. Для выявления механизма диссипации энергии были проанализированы вызванные ударной волной колебания валентных углов и длин валентных связей. Установлено, что ударная волна возбуждает высокосимметричную колебательную моду с частотой, близкой к верхнему краю спектра колебаний малой амплитуды. Режим неустойчив и после 5 до 20 периодов колебаний, в зависимости от направления распространения, разрушается переходя в нерегулярные колебания. Наибольшие по величине амплитуды колебаний были инициированы ударной волной, движущейся в графене в направлении кресла, что соответствует максимальной интенсивности излучения энергии. При этом запуск солитона сжатия в направлении зигзаг ассоциируется с меньшими амплитудами и частотами колебаний атомов, что в свою очередь ведет к менее интенсивному рассеянию и сохранению стабильных параметров движения ударной волны.

Следующим шагом исследований в этом направлении может стать анализ ударных волн в других двумерных материалах, имеющих различные типы решеток (многослойные или гофрированные, как, например в фосфорене, висмутене и других вариациях элементов  $V$  подгруппы), для определения роли геометрии решетки в динамике ударных волн.



## Литература

1. Liu X., Wang F., Wu H. Anomalous twisting strength of tilt grain boundaries in armchair graphene nanoribbons // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, № 47. P. 31911–31916.
2. Scarpa F. et al. The bending of single layer graphene sheets: the lattice versus continuum approach // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21, № 12. P. 125702.
3. Kumar P. et al. Laser Shock Tuning Dynamic Interlayer Coupling in Graphene–Boron Nitride Moiré Superlattices // *Nano Lett.* 2019. Vol. 19, № 1. P. 283–291.
4. Long X.J. et al. Anisotropic Shock Response of Stone–Wales Defects in Graphene // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, № 13. P. 7453–7460.
5. Noël M. et al. Probing structural integrity of single walled carbon nanotubes by dynamic and static compression: Probing structural integrity of single walled carbon nanotubes by dynamic and static compression // *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.* 2014. Vol. 8, № 11. P. 935–938.
6. Naimark O.B., Bayandin Yu.V., Zocher M.A. Collective properties of defects, multiscale plasticity, and shock induced phenomena in solids // *Phys. Mesomech.* 2017. Vol. 20, № 1. P. 10–30.
7. Lahiri D. et al. Unfolding the Damping Behavior of Multilayer Graphene Membrane in the Low-Frequency Regime // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6, № 5. P. 3992–4000.
8. Liu X. et al. Strengthening metal nanolaminates under shock compression through dual effect of strong and weak graphene interface // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, № 23. P. 231901.
9. Woellner C.F. et al. Structural transformations of carbon and boron nitride nanoscrolls at high impact collisions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20, № 7. P. 4911–4916.
10. Meng Z. et al. Reduced ballistic limit velocity of graphene membranes due to cone wave reflection // *Extreme Mech. Lett.* 2017. Vol. 15. P. 70–77.
11. Hosseini-Hashemi S., Sepahi-Boroujeni A., Sepahi-Boroujeni S. Analytical and molecular dynamics studies on the impact loading of single-layered graphene sheet by fullerene // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 437. P. 366–374.
12. Jian W.R. et al. Deformation and spallation of shock-loaded graphene: Effects of orientation and grain boundary // *Carbon*. 2018. Vol. 132. P. 520–528.
13. Bizao R.A. et al. Scale Effects on the Ballistic Penetration of Graphene Sheets // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8, № 1. P. 6750.
14. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comput. Phys.* 1995. Vol. 117, № 1. P. 1–19.
15. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112, № 14. P. 6472–6486.
16. Baimova J.A. et al. Review on crumpled graphene: Unique mechanical properties // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. Vol. 39, № 1. P. 69–83.
17. Evazzade I. et al. Graphene nanoribbon as an elastic damper // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2018. Vol. 29, № 21. P. 215704.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ И МЕХАНИЗМ ДИФФУЗИИ ПРИ БОРИРОВАНИИ СТАЛЕЙ

А.М. Гурьев<sup>1,2</sup>, С.Г. Иванов<sup>2</sup>, М.А. Гурьев<sup>2</sup>, Мэй Шунчи<sup>1</sup>, Б.Д. Лыгденов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уханьский Текстильный Университет, Ухань

<sup>2</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул

<sup>3</sup>Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ  
gurievam@mail.ru

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследований формирования диффузионного слоя при борировании стали с содержанием углерода 0,38 мас.%. Изучение диффузионных покрытий методами SEM позволяет более четко определить механизмы диффузии атомов бора и образования диффузионных боридных покрытий. Диффузия бора в процессах диффузионного борирования железоуглеродистых сплавов протекает по смешанному механизму: доставка активных атомов бора к диффузионному фронту протекает вдоль границ зерен и фаз. Механизм реакции реализуется постепенным замещением углерода бором в карбидах железа. Из-за непрерывной диффузии бора граница реакции постоянно движется в направлении от поверхности к сердцевине насыщенного материала. При этом, по мере протекания диффузионных процессов во времени, поля концентрации диффундирующих атомов постоянно возрастают, обеспечивая взаимное сопротивление процессам физической диффузии активных атомов.

Борирование занимает особое место среди процессов химико-термической обработки. Важное место занимает вопрос о механизме диффузии бора при борировании сталей и сплавов и образовании диффузионных покрытий. Он не был полностью разрешен и до сих пор остается спорным [1-14]. Некоторые авторы придерживаются реакционного механизма образования боридных покрытий непосредственно в результате химической реакции между железом и бором. Другие авторы утверждают, что сначала образуется твердый раствор бора в железе, а после достижения предельных концентраций, путем химической реакции между железом и бором образуются бориды.

В настоящей работе проведены исследования процесса формирования боридного покрытия на углеродистой стали с содержанием углерода 0,38 мас. %. Насыщение проводили в герметичном контейнере, в порошковой смеси на основе карбида бора [15] при температуре 920°C в течение 2,5 часов [16-19].

Данные энергодисперсионного анализа, а также дифракционные картины и электронограммы, полученные методами SEM, подтверждают легирование переходной зоны цементита. Содержание бора в цементите колеблется от 0,8 (Fe<sub>3</sub>(C<sub>0,2</sub>, B<sub>0,8</sub>) в верхней части переходной зоны. Минимальная концентрация бора в борированном цементите соответствует валовой формуле Fe<sub>3</sub>(C<sub>0,8</sub> B<sub>0,2</sub>) и это соединение находится преимущественно в нижней части переходной зоны. На глубине около 800 мкм от поверхности.

Микроструктура цементита бора, показанная на рис.1б, фрагментирована в результате диффузии бора в области пластин. В то же время на боковых гранях фрагментов пластин заметны ядра боридных фаз различного состава, имеющие шаровидную форму и размер около 20-50 нм.

Изучение диффузионных покрытий методами SEM позволяет более точно определить механизмы диффузии атомов бора и образования диффузионных боридных покрытий.

Преобладающая диффузия бора происходит вдоль границ зерен и фаз, а также субструктурных единиц (субзерен), в то время как на некотором расстоянии от фронта реакции происходит образование частиц карбоборидов Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub> и Fe<sub>3</sub>(C, B).

По мере увеличения содержания бора в карбоборидах их химический состав приближается к бористому цементиту Fe<sub>3</sub>B. Это соединение неустойчиво при температурах диффузионного борирования и распадается по реакции Fe<sub>3</sub>B = Fe + Fe<sub>2</sub>B. Наряду с этим прямая реакция между атомом железа и диффундирующим бором приводит к образованию недиаграмной фазы Fe<sub>8</sub>B. Поскольку бор диффундирует далее вдоль границы раздела между

боридной иглой и железной матрицей, фазовый состав уравнивается и приходит к соединению  $Fe_2B$ .

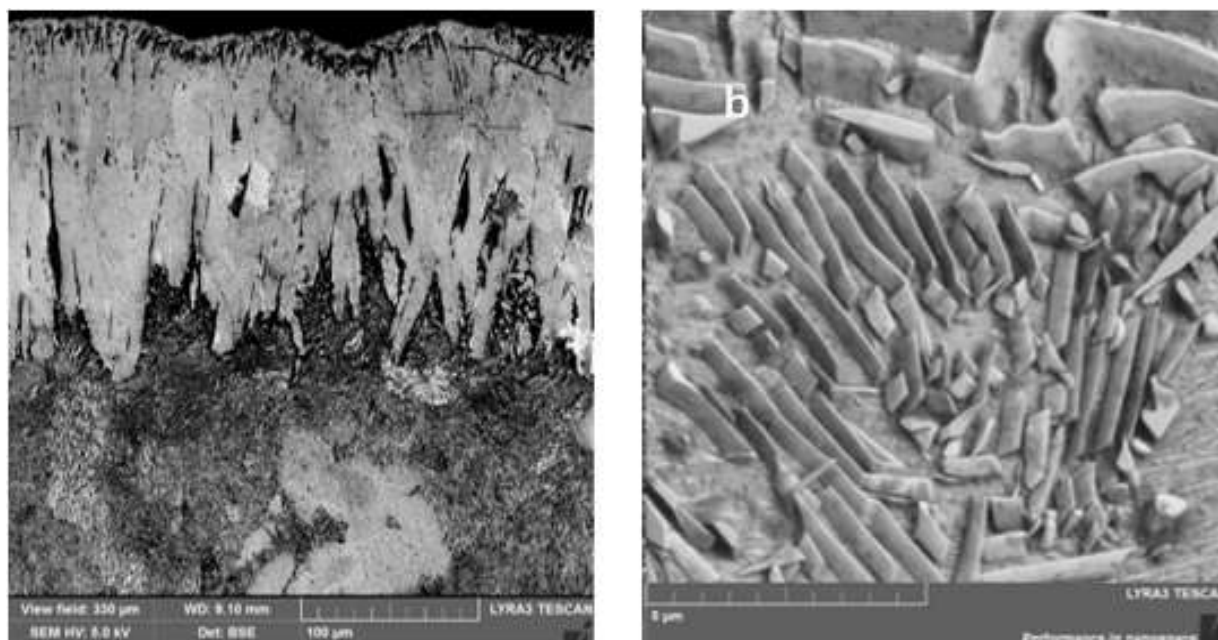


Рис. 1. Микроструктура диффузионного боридного слоя и переходной зоны, полученные методами SEM: а – общая микроструктура, BSE; б – микроструктура борированных цементитных пластин, BSE

Следует отметить, что наряду с карбоборидным механизмом образования гемиборида железа его образование также происходит в результате прямой реакции между железом и бором на границе боридной иглы. В то же время бориды, образующиеся в результате прямой реакции между бором и железом, имеют слоистую структуру, а бориды, образующиеся в результате превращения борированного цементита, имеют непрерывную структуру. Боридные иглы содержат большое количество как слоистых, так и непрерывных участков – таким образом обеспечивается диффузия бора в объеме гемиборида железа. Следует также отметить, что размеры участков со слоистой структурой, как правило, в 2-5 раз превышают размеры участков со сплошной структурой. Это свидетельствует о преобладании механизма прямой реакции между железом и бором, минуя стадию борированного цементита.

### Заключение

1. Диффузия бора в процессах диффузионного борирования железоуглеродистых сплавов протекает по смешанному механизму: доставка активных атомов бора к фронту диффузии протекает по границам зерен и фаз. Реакционный механизм реализуется путем постепенного замещения углерода бором в карбидах железа.

2. Реакционный механизм образования боридов железа, по нашему мнению, реализуется по двухэтапной схеме, реализуемой следующим путем:  $Fe_3C + B + Fe \rightarrow Fe_3(C, B)$ , при этом содержание бора в борированном цементите находится в пределах от 20 до 80 ат.%. По мере подвода новых количеств атомов бора, содержание бора в цементите достигает 100 ат.% и образуется бористый цементит, который в свою очередь распадается по перитектическим реакциям на  $FeB$ ,  $Fe_2B$ . Вытесняемый при борировании углерод отводится от фронта реакции вглубь переходной зоны и там наряду с бором образует дополнительные количества карбоборидов железа  $Fe_3(C, B)$  и  $Fe_{23}(C, B)_6$ . Оставшиеся атомы железа, реагируя на границе зародышей боридных фаз непосредственно с диффундирующим по

границам этих зародышей бором, образуют дополнительные объемы гемиборида железа  $Fe_2B$ , а в дальнейшем и моноборида  $FeB$ .

3. Благодаря непрерывной диффузии бора, реакционная граница постоянно перемещается в направлении от поверхности к сердцевине насыщаемого материала. При этом по мере протекания диффузионных процессов во времени, концентрационные поля диффундирующих атомов постоянно увеличиваются, оказывая взаимное сопротивление процессам физической диффузии активных атомов.

### Литература

1. A.G. Matuschka. Boronizing, Philadelphia: Heyden and Son Inc., 1980.
2. T.S. Sudarshan, K.A. Khor and M. Jeandin, (eds), Review of Surface Modification Technologies XII, ASM International, Am. Techn. Publ. Ltd, Herts, UK, 1999.
3. L. G. Voroshnin and L. S. Lyakhovich, Boriding Steels [in Russian], Metallurgiya, Moscow (1978).
4. Yu. B. Kuz'ma. Crystal Chemistry of Borides [in Russian], Vishcha Shk. Izdat. L'vov Univ., L'vov (1983).
5. C. Bindal and A.H. Ucisik. Characterization of borides formed on impurity-controlled chromium-based low alloy steels. Surf. Coat. Technol. 1999. 122: 208–213.
6. I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, J.A. Garcí, O Bautista and G. Kelemenis. Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process. Mater. Sci. Eng. A 2003. 352: 261–265.
7. I. Campos, G. Ramirez, U. Figueroa, J. Martinez and O. Morales. Evaluation of boron mobility on the phases  $FeB$ ,  $Fe_2B$  and diffusion zone in AISI 1045 and M2 steels. Appl. Surf. Sci. 2007. 253: 3469–3475
8. Y. Kayali, I. Gunes and S. Ulu. Diffusion kinetics of borided AISI 52100 and AISI 440C steels. Vacuum. 2012. 86: 1428–1434
9. A.K. Sinha. Boriding (Boronizing) ASM handbook. J. Heat Treat. 1991. 4: 437–447 [OH, USA].
10. M.X. Mao, S.H. Ge, Z.H. Chen, G.L. Chen, C.L. Zhang, Y.D. Zhang, W.A. Hines, and J.I. Budnick, Development of Short-Range Order in Fe-B-C Amorphous Alloys with Thermal Treatment: an NMR Study, J. Magn. Magn. Mater., 1994, 138 (3), p 301-306
11. F. Li and Z. Li, Study on Improvement of Hard Phase Morphology and Properties of Hypoeutectic Fe-C-B Alloy, J. Alloy. Compd., 2014, 587, p 267-272
12. T. Van Rompacy, K.C. Hari Kumar, and P. Wollants, Thermodynamic Optimization of the B-Fe System, J. Alloy. Compd., 2002, 334, p 173-181
13. N.Yu. Filonenko, O.Yu. Beryoza, and O.G. Bezrukava, The Effect of Carbon on Phase Compositio and Phase Transformations in Fe-B System Alloys, PAST, 2013, 87 (5), p 168-172
14. S.G. Ivanov, A.M. Guriev, M.D. Starostenkov, T.G. Ivanova, A.A. Levchenko, Special features of preparation of saturating mixtures for diffusion chromoborating, Russian Physics Journal. 57(2) (2014) 266–269.
15. S.G. Ivanov, I.A. Garmaeva, M.A. Guriev, A.M. Guriev, M.D. Starostenkov, Features of multicomponent saturation alloyed by steels, Lecture notes in control and information sciences. 22 (2015) 49–53.
16. I.A. Garmaeva, A.M. Guriev, T.G. Ivanova, et al., Comparative study of saturating power boriding media of different composition, Letters on Materials. 6(4) (2016) 262–265.
17. A.M. Gur'ev, S.G. Ivanov, M.A. Gur'ev, et al., Chemicothermal treatment of tool materials, Steel in Translation. 45(8) (2015) 555–558.
18. Mei, Shun-Qi, Dong, Ya-Jie, A.M. Guriev, et al., Morphology and Wear Resistance of Multicomponent Diffusion Coatings, 4th Annual International Conference on Material Science and Engineering (ICMSE) AER-Advances in Engineering Research. 101 (2016) 308–313.
19. A.M. Guryev, B. D. Lygdenov, O. A. Vlasova. Improving the technology of chemical and thermal treatment of tool steels //Metal processing (technology, equipment, tools). 2009. No. 1 (42). Pp. 14-15.

# ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В ФАЗИРОВАННОЙ АНТЕННОЙ РЕШЕТКЕ

А.В. Номоев, В.В. Сызранцев, С.В. Калашников, Н.В. Юмжапова, Э.Ч. Хартаева, Н.А. Романов, Е.С. Шолохов

*Институт физического материаловедения СО РАН, Сахьяновой 6, Улан-Удэ, 670047, Россия*  
nomoevav@mail.ru

**Аннотация.** Представлены результаты исследований по созданию фазированной антенной решетки на основе модельных жидких кристаллов с композитными, в том числе магнитными наночастицами. Проведено численное моделирование патч антенны с жидкими кристаллами и резонансной частотой порядка 1.55 ГГц. В качестве дополнительной возможности для управления свойствами устройств на основе ЖК 5СВ использовались магнитные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с магнитной проницаемостью  $\mu_{\perp} = 2.5$  и  $\mu_{\parallel} = 5$ , что изменило значение резонансной частоты антенны с ЖК кристаллами.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 18-79-10143

## Введение

В данной работе рассматривается внедрение в ЖК янус-подобных наночастиц Ag/Si, обладающих высоким дипольным моментом [1], и магнитных наночастиц. Результатом допирования предполагается увеличение диэлектрической анизотропии полимерных жидкокристаллических пленок и соответственно улучшение их временных характеристик. Использование жидких кристаллов, диэлектрическая проницаемость которых зависит от внешнего поля, в будущем позволит эффективно управлять сдвигом фаз с помощью электрического поля в фазированных антенных решетках [2, 3]. Применение жидких кристаллов с внедренными янус-подобными наночастицами позволит получить высокие характеристики антенных систем (коэффициент усиления, диапазон рабочих частот), а широкий диапазон перестраиваемых параметров позволит использовать одни и те же компоненты на разных рабочих частотах без существенных энергетических потерь.

## Результаты

Исследования по созданию фазированной антенной решетки проводилось в нескольких направлениях.

Численное моделирование патч антенны с жидкими кристаллами показало, что при обычном расположении ЖК  $\varepsilon_{\perp} = 2.6$  резонанс находится на частоте 1.595 ГГц, а соответствующий положению ЖК  $\varepsilon_{\parallel} = 2.9$  резонанс находится на частоте 1.564 ГГц. Данные резонанса являются высокочастотными  $Q_{\varepsilon_{\perp}} = 530$  и  $Q_{\varepsilon_{\parallel}} = 536$ . Для обоих случаев характерны одинаковые профили диаграммы направленности антенны. Директивность для случая ориентации по полю кристаллов с  $\varepsilon_{\perp}$  составляет 6.8 dB и при перестройке диэлектрической проницаемости до  $\varepsilon_{\parallel}$  соответственно 7dB. Угловая зависимость направленности антенны при перестройке эpsilon не меняется. Сдвиг резонанса при полном изменении пространственной ориентации жидких кристаллов составляет 31 МГц.

С целью измерения вольт-амперных характеристик контактов металл-полупроводник Ag/Si, было проведено атомистическое моделирование при помощи теории функционала плотности (DFT) вместе с методом неравновесной функции Грина (NEGF). Моделирование с донорным легированием кремния показало, что контакт Ag/Si является омическим при концентрации  $n=10^{20} \text{ см}^{-3}$ . При концентрации легирующих веществ  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  коэффициент идеальности диода Шоттки равен 1.74, что означает, что система значительно отклоняется от идеального поведения диода Шоттки. Это можно объяснить тем, что при такой концентрации кремний становится вырожденным полупроводником. В дальнейшем

планируется уменьшать концентрацию легирующих веществ с целью уменьшить влияние электрических свойств примеси.

Установленная зависимость диэлектрической анизотропии для ЖК 5 СВ с наночастицами Ag/Si, Cu/Si показывает увеличение диэлектрической анизотропии с увеличением концентрации наночастиц и частоты в диапазонах 1-3 GHz и 23-31 GHz.

Введение магнитных частиц сильно сдвигает положение резонансов антенны в сторону уменьшения частоты. Для параметров диэлектрической и магнитной проницаемости  $\epsilon_{\perp} = 2.6, \mu_{\perp} = 2.5$  основной пик находится на частоте  $\omega_0 = 1.335$  ГГц и для  $\epsilon_{\parallel} = 2.9, \mu_{\parallel} = 5$  и для  $\omega_0 = 1.074$  ГГц. В спектре отражения наблюдаются возбуждение мод более высокого порядка в области близкой к 2 ГГц. Такие моды низкодобротные, коэффициент отражения при их возбуждении не превышает -8 dB (Рис. 1).

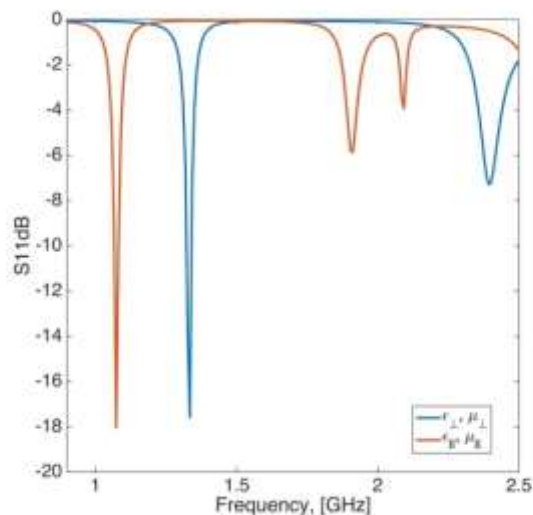


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения антенны с диэлектрической и магнитной проницаемостями:  $\epsilon_{\perp} = 2.6, \mu_{\perp} = 2.5$  и для  $\epsilon_{\parallel} = 2.9, \mu_{\parallel} = 5$

Переориентация жидких кристаллов смещает положение резонанса на расстояние больше полуширины самого резонанса, что особенно заметно для случая жидких кристаллов с магнитными частицами. Для обоих наборов параметров диэлектрической и магнитной проницаемостей изменение фазы составляет порядка 90 градусов, что достаточно для построения фазированной антенной решетки.

Таким образом, численное моделирование патч антенны на основе чистых и допированных композитными и магнитными наночастицами жидких кристаллов показало возможность построения эффективной фазированной антенной решетки. Были получены диаграммы направленности излучения антенны, частотные зависимости амплитуды и фазы сигналов, коэффициенты усиления сигналов.

Далее были разработаны и сконструированы прототипы патч антенны с ЖК 5СВ (Рис.2) с наночастицами. Поверхности проводников фазовращателя отшлифованы так, что в отсутствие управляющего напряжения молекулы ЖК ориентировались параллельно проводящим подложкам - перпендикулярно плоскости поляризации высокочастотного электрического поля электромагнитной волны антенны с целью максимального задействования диэлектрической анизотропии для создания фазового сдвига. Для этого спроектирована и изготовлена установка, генерирующая импульсное магнитное поле с индукцией до 1,5 Тл (длительность импульса 2,5-3 мс) создаваемое в объеме до 20×20×40 мм, в который помещается жидкокристаллическая ячейка.

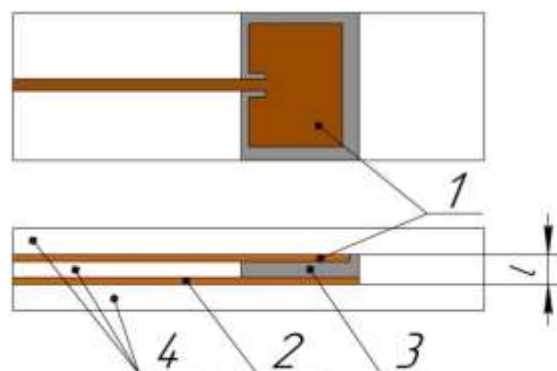


Рис. 2. Конструкция патч антенны с ЖК 5СВ и наночастицами Ag/Si. 1 – патч с микрополосковой линией, 2 – пластина для заземления, 3 – ЖК, 4 – ламинат TLY -5A. Размер патча 52x53 мм<sup>2</sup>. L = 0,51 мм.

### Выводы

Показано, что допирование жидких кристаллов наночастицами различной природы позволяют существенно увеличить диэлектрическую анизотропию материала. Это приводит к расширению диапазона работы проектируемой фазовой антенной решетки и других возможных устройств.

### Литература

1. Романов Н.А., Калашников С.В., Цыренова М.А., Номоев А.В. Материалы 4-й международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в науке и образовании» 2015. С. 132-136.
2. Liu, L., R. J. Langley Electronics Letters 2008 44.(20) pp. 1179-1180.
3. Беляев, Б. А., Лексиков А.А., Сержантов А.М., Шабанов В.Ф. ПЖТФ 2008 34 (11) с. 19-28.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СТЕРИЛИЗАЦИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И ОБРАБОТКИ СЕМЯН

**А.Ю. Волков<sup>1</sup>, Н.А. Кругликов<sup>1</sup>, А.В. Александров<sup>1</sup>, В.В. Коткова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург*

<sup>2</sup>*Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург*  
volkov@imp.uran.ru

**Аннотация.** Проведены эксперименты по использованию высокого гидростатического давления для увеличения сроков хранения мяса, стерилизации различных пищевых продуктов (соусов, майонеза, молока и йогуртов), а также для увеличения скорости прорастания семян и повышения урожайности различных растений (редиса, томатов, солодки и др). Установлено, что в результате барообработки микробная обсемененность пищевых продуктов заметно снижается, что приводит к значительному увеличению (в 3-5 раз) их сроков годности. Показано, что обработка семян высоким давлением является способом решения проблемы твердосемянности бобовых культур и может привести к значительному повышению урожайности (на томатах ~65%).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-016-00082.

## Введение

Повышение сроков годности пищевых продуктов и полуфабрикатов – важная научно-практическая задача. Чаще всего для достижения этой цели в пищевые продукты добавляются различные консерванты, также используется их хранение в модифицированных газовых средах. Наиболее освоенными биотехнологиями в России являются: обработка ионизирующим излучением и применение ультразвуковых волн. Между тем, за рубежом активно развивается новое направление: обработка пищевых продуктов высоким гидростатическим давлением (барообработка) [1]. В ряде стран (Германия, США, Япония) барообработка используется в опытно-промышленном производстве «зеленых продуктов», сроки годности которых находятся на приемлемом уровне без введения каких-либо консервантов. На территории стран бывшего СССР в области использования барообработки продуктов питания дальше всех продвинулись ученые Донецка и Луганска. В России эта область биотехнологии практически неизвестна товаропроизводителям.

Цель этой работы состояла в изучении влияния таких параметров барообработки как величина давления и время экспозиции на физико-химические, гигиенические, органолептические и некоторые другие показатели различных пищевых продуктов и полуфабрикатов. Кроме того, впервые проведены эксперименты по выяснению влияния обработки семян высоким давлением на скорость их прорастания и урожайность растений.

## Материалы и методы

Для проведения экспериментов использовались аппараты и оборудование высокого давления, сконструированное и изготовленное в Институте физики металлов УрО РАН. Для обработки давлением до 250 МПа использовался лабораторный гидростат. Емкость его контейнера составляет 5 л, высокое давление в нем создается насосом, рабочая жидкость – машинное масло. В том случае, если требовалось создание более высокого давления (до 650 МПа), использовался контейнер емкостью 3 л, давление в нем создается плунжером, соединенным с гидравлическим прессом. Для экспериментов под давлением до 1000 МПа использовалась установка для гидроэкструзии, в которой вместо матрицы устанавливалась заглушка. Диаметр рабочей части контейнера в этой установке составляет 22 мм, рабочая длина: 70 мм. Перед проведением эксперимента образцы помещались в специальную герметичную оболочку. При обработке семян в эту оболочку иногда заливались жидкости: вода, раствор удобрения и пр. Барообработка проводилась при комнатной температуре, время выдержки зависело от обрабатываемого продукта и выбранного рабочего давления, но не превышало 30 минут.



## Результаты экспериментов и их обсуждение

**Барообработка мясных продуктов и полуфабрикатов.** Эксперименты проводились на мясопродуктах (говядина охлажденная), колбасах и сосисках, также обрабатывались образцы мясного и куриного фарша. В качестве примера в Таблице 1 показано изменение микробиологических показателей сосисок «Российских» после обработки давлением в 250 МПа в течение 15 минут. Для сравнения здесь же даны показатели контрольной группы сосисок, которая не подвергалась барообработке. Эксперимент проводился следующим образом. В день, указанный товаропроизводителем как последняя дата срока годности, упаковка вскрывалась и проводился посев материала контрольной и опытной групп для определения аэробной и анаэробной мезофильной микрофлоры (КМАФАнМ) и наличия бактерий группы кишечной палочки (БГКП). Полученные показатели были взяты в качестве фона. Последующая выемка продуктов для проведения анализов происходила через 1, 2 и 3 суток хранения сверх срока годности. В соответствии с установленными производителем правилами хранения данного продукта, как контрольные, так и опытные образцы выдерживались в бытовом холодильнике при температуре  $4\pm 2^\circ\text{C}$ .

Таблица 1

Наименование показателя	Результаты испытаний сосисок «Российские»			Норма в соответствии с ТР ТС 034-2016
	Контрольные точки	Контрольная группа	Опытная группа	
КМАФАнМ	По окончании срока хранения (фон)	$9,5 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$	Не более $5,0 \times 10^6$
	24 час	$4,0 \times 10^6$	$2,5 \times 10^5$	
	48 час	$2,2 \times 10^7$	$8,0 \times 10^5$	
	72 час	Более $3,0 \times 10^7$	$9,0 \times 10^5$	
БГКП (колиформы)	Фон	Не обнаружено	Не обнаружено	Не допускаются в 0,0001 г
	24 час			
	48 час			
	72 час			

Установлено, что взятые для экспериментов сосиски «Российские» полностью выдержали указанный товаропроизводителем срок хранения: в фоновых показателях содержание аэробной и анаэробной мезофильной микрофлоры, а также БГКП не превышает установленных пределов. В ходе хранения количество условно патогенных микроорганизмов в контрольной группе сосисок начинает значительно превышать допустимый уровень уже через двое суток. В свою очередь, скорость изменения КМАФАнМ в опытной группе значительно ниже (Таблица 1). Судя по динамике нарастания микробиологических показателей, барообработанные сосиски будут укладываться в требования в течение одной недели хранения. Колиформные бактерии не обнаружены как в опытном, так и в контрольном образцах в течение всего эксперимента.

В ходе проведенных экспериментов обнаружено, что барообработка повышает сроки годности мяса и изделий из него не менее, чем в 2,5 раза; при этом изменений органолептических, физико-химических и токсикологических свойств не выявлено. В качестве одного из отрицательных последствий барообработки можно указать на некоторое снижение влагоудерживающих свойств мясных полуфабрикатов, что следует учитывать при производстве изделий из них. Показано, что давление выше 850 МПа приводит к деструкции белка в мясных продуктах. Сравнительные эксперименты продемонстрировали, что повышение давления барообработки от 250 до 600 МПа вызывает незначительное увеличение сроков хранения при существенном удорожании стоимости оборудования.

**Барообработка молока и масло-жировой продукции.** Эксперименты проводились на образцах майонеза, кетчупа, молока и других продуктах. Давление барообработки составляло 500 МПа. Установлено, что органолептические показатели всей исследованной продукции остаются стабильными, наиболее заметные изменения обнаружены в микробиологических показателях. После барообработки общее микробное число снизилось в опытных образцах майонеза и кетчупа в 100 раз; количество дрожжевых клеток – до  $10^4$  раз, плесени – до 100 раз, содержание лактобактерий осталось без изменения; патогенные и группа санитарно-показательных микроорганизмов – не обнаруживались как в контрольных, так и в опытных образцах.

После обработки высоким давлением пастеризованное молоко с м.д.ж 3,5% выдержало 20 суток хранения. Установлено, что процесс прокисания происходит медленнее по сравнению с контрольным образцом, но барообработанный продукт приобретает посторонний привкус (предположительно из-за протеолиза белковых компонентов). Возникающий порок вкуса не позволяет рекомендовать барообработку как способ увеличения сроков годности молока. Эксперименты с йогуртами показали, что превышение давления сверх определенных значений приводит к гибели практически всех бактерий (в том числе полезных). Таким образом, в каждом конкретном случае требуются длительные эксперименты по подбору оптимального давления барообработки.

**Влияние высокого давления на всхожесть семян и урожайность растений.** Использование различных физических способов воздействия на семена является известным способом ускорения их прорастания и повышения урожайности растений. В настоящее время апробированы и используются различные шоковые или импульсные воздействия (к примеру, криообработка, гидравлический удар и др.). Нами проведены эксперименты по барообработке разных сортов семян редиса, томатов, картофеля и солодки. Установлено, что барообработка семян редиса значительно ускоряет их прорастание, но не приводит к повышению урожайности. При этом отмечено значительное увеличение объема ботвы, что тоже важно для сельхозпроизводителей. В свою очередь, барообработка томатов привела к гибели части семян, однако, урожайность выживших семян возросла более чем на 60%. Установлено, что барообработку можно использовать как метод борьбы с твердосемянностью бобовых культур: количество проросших семян солодки увеличилось приблизительно на порядок. Все описанные эксперименты по повышению урожайности проводились при давлениях ниже 100 МПа. В свою очередь, увеличение давления барообработки до 500 МПа приводит к гарантированной гибели всей патогенной микрофлоры на семенах. Это можно использовать как метод борьбы с грибковыми заболеваниями злаковых (к примеру, с фузариозом пшеницы),

### **Заключение**

Из полученных результатов следует, что кратковременное воздействие высокого давления на мясную и масло-жировую продукцию не влечет видимых изменений в органолептических показателях, но задерживает рост и развитие вегетативной микрофлоры, что, в свою очередь, благоприятно сказывается на сохранении свежести продуктов в течение длительного времени без использования консервантов. Указанное в зарубежных патентах в качестве оптимального давление в 500-600 МПа не подтверждается экспериментально и является, скорее всего, маркетинговым ходом: проведенная нами барообработка при 250 МПа дает сопоставимые результаты. Обработка высоким давлением семян бобовых культур является эффективной мерой борьбы с твердосемянностью. На примере томатов показано, что в ряде случаев барообработка семян приводит к повышению урожайности растений.

### **Литература**

1. J.C. Cheftel, J. Culioli // Meat Science. 1997. V.46, No.3. P.211-236.

# УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЧЕШУЕК ГРАФЕНА: ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Ю.А. Баимова, К.А. Крылова**

*Башкирский государственный университет, Уфа  
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
julia.a.baimova@gmail.com*

**Аннотация.** Скомканый графен рассматривается в условиях гидростатического сжатия методом молекулярной динамики, причем поры скомканного графена заполнены атомами водорода или никеля. Таким образом гидростатическое сжатие используется для получения композита из скомканного графена в сочетании с наночастицами Ni и для хранения водорода внутри скомканного графена. Установлено, что гидростатическое сжатие является эффективным способом формирования Ni-графенового композита при повышенных температурах. С точки зрения возможности применения деформации, чтобы сделать скомканый графен лучшей средой для хранения водорода, наблюдается, что при 77 К и 300 К сжатие приводит к значительному увеличению сорбционной емкости.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 20-72-10112.

## Введение

Объемные углеродные наноматериалы, открывающие перспективы для создания нового поколения суперконденсаторов и других устройств, активно исследуются в течение последних лет, но их механические свойства и структура в настоящее время остаются мало изученными. Один из таких материалов - скомканый графен - представляет собой систему смятых графеновых чешуек разного размера, связанных между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Большой интерес представляют такие свойства, как сверхпроводимость, полевая эмиссия, несмачиваемость поверхности, ультравысокая удельная поверхность в сочетании с электропроводимостью, а также рассматриваются возможности использования скомканного графена для создания суперконденсаторов или электродов в устройствах преобразования энергии, для получения новых композитных материалов [1]. Простой способ синтеза объемного наноматериала, построенного из скомканных чешуек графена, обладающего ультравысокой удельной поверхностью ( $3523 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокой проводимостью, был предложен в работе [2].

Особый интерес представляют механические свойства объемных углеродных наноматериалов и их изменение под действием деформации. В частности, в данной работе метод гидростатической деформации предлагается как способ формирования композитного материала на основе скомканного графена и наночастиц никеля. Кроме того, гидростатическое сжатие может стать эффективным методом сохранения водорода в порах скомканного графена.

## Описание модели

Начальная структура скомканного графена представлена на рис. 1. Эта структура получается путем комбинации графеновых чешуек в трехмерную структуру. Графеновая чешуйка получается из углеродной нанотрубки путем разрезания и удаления атомов углерода. Внутри графеновой чешуйки помещается наночастица Ni или кластер атомов водорода. Структура с наночастицами Ni<sub>47</sub> обозначим как А, а структура с атомами Н - как В. Структуры рассматриваются при плотности  $1 \text{ г}/\text{см}^3$ , потому что только при этом значении структурные элементы начинают взаимодействовать.

Одним из эффективных методов исследования структуры и свойств наноматериалов является моделирование, в частности метод молекулярной динамики (МД). Метод МД позволяет исследовать достаточно большие трехмерные углеродные структуры, в том числе во взаимодействии с атомами других элементов. Для описания межатомных взаимодействий в рассматриваемой структуре на основе скомканного графена и наночастиц никеля

используются два потенциала – потенциал AIREBO для взаимодействия углерод-углерод и потенциал Морзе для описания взаимодействия никель-никель и никель-углерод [2]. Для описания взаимодействия атомов были выбраны параметры, предложенные в работах [3, 4]. Для описания взаимодействия углерода и водорода используется потенциал AIREBO.

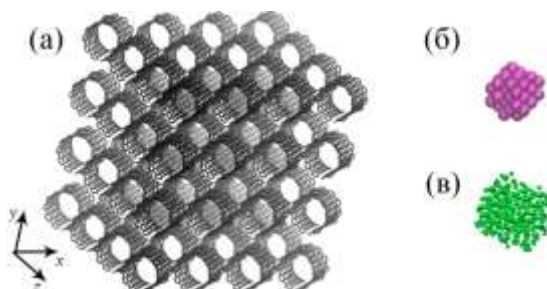


Рис. 1. (а) Скомканный графен, (б) наночастица Ni, (в) кластер водорода.

В первом случае, задачей было сформировать цельный композит из отдельных чешуек графена и наночастиц металла в результате деформационно-термической обработки. В данном случае было выбрано гидростатическое сжатие при разных температурах. Следует отметить, что потенциал Морзе дает завышенные значения давления.

Во втором случае, гидростатическое сжатие применялось для того, чтобы заставить чешуйки графена закрыться, оставив водород в порах структуры. Исследование проводилось при температурах от 77 К до 300 К, поскольку хорошо известно, что при 77 К наблюдается наилучшее химическое связывание водорода графеном, а при 300 К уже происходит активное разводороживание.

### Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны кривые давление-деформация и структурное состояние после растяжения. Как видно из рисунка, при нулевой температуре давление при растяжении повышается до 550 ГПа и затем перестает изменяться. При 1000 К сначала наблюдается рост давления, а затем небольшой спад, после того, как ранее сформированные между чешуйками связи начинают разрушаться под действием растяжения. Атомы углерода могут отрываться от чешуек, перемешиваться, а наночастицы подплавляются и легче мнутся, формируя единую композитную структуру.

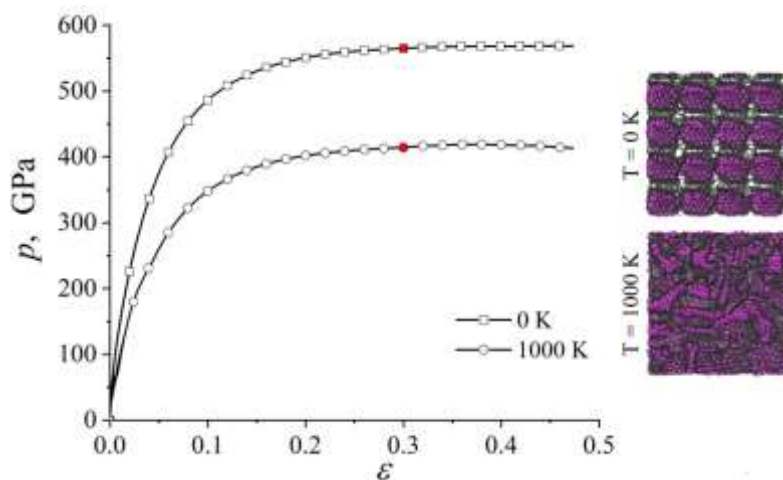


Рис. 2. Кривые давление-деформация и структурное состояние после растяжения.

С ростом температуры формирование композита происходит значительно легче, чем при нулевой температуре. Тепловые колебания заставляют чешуйки вращаться и изменять форму, что в свою очередь приводит к сближению соседних чешуек и формированию новых

ковалентных связей. Структура при степени растяжения 0.3, показанная на рис. 2 является хорошим подтверждением: при 1000 К видно, что поры еще не образовались, в то время как структура, обрабатываемая при низкой температуре быстро разрывается, образуются поры, причем они расположены равномерно. При нулевой температуре частицы сохраняют сферическую форму, тем самым мешая формированию новых химических связей между чешуйками графена. Поры наблюдаются гораздо раньше степени деформации 0.3.

На рис. 3 показано влияние гидростатического сжатия на объемную емкость накопления водорода. При 77 К отчетливо видно увеличение количества накопленного водорода даже после 20 пс выдержки, что объясняется хорошей химической сорбцией водорода при этой температуре. Из изображения структуры видно, что после деформации чешуйки остаются сжатыми, удерживая водород. При 300 К разводороживание реализуется очень быстро не зависимо от приложенного сжатия и заметный вклад деформация вносит только в первые 2 пс выдержки при 300 К.

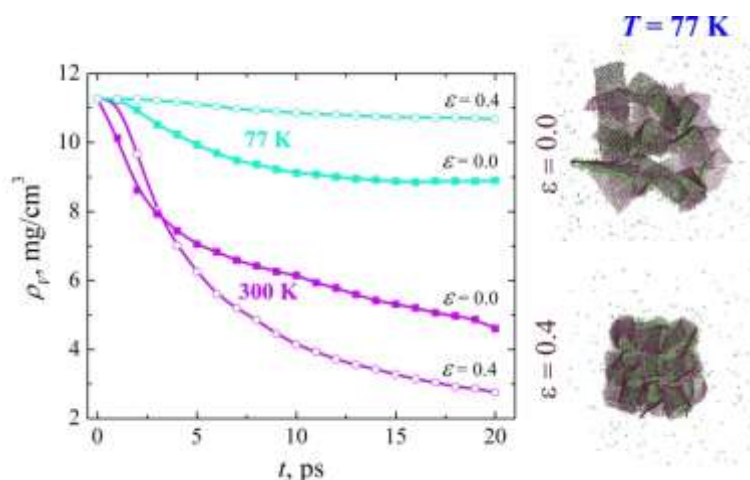


Рис. 3. Зависимость объемной плотности наводороживания от времени выдержки при двух температурах 77 К и 300 К недеформированной структуры и после деформации 0.4.

### Заключение

Методом МД было исследовано влияние гидростатического сжатия на формирование композита на основе скомканного графена и наночастиц никеля, а также на возможность использовать скомканный графен для транспортировки и хранения водорода. Показано, что гидростатическое сжатие в обоих случаях является эффективным способом управления свойствами структуры.

### Литература

1. H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J.T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai // Nano Letters. 2011. V.11. P. 2644–2647.
2. L. Zhang, F. Zhang, X. Yang, G. Long, Y. Wu, T. Zhang, K. Leng, Y. Huang, Y. Ma, A. Yu, Y. Chen // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1408.
3. Л.Р. Сафина, Ю.А. Баимова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2019. Т. 16. №1. С. 30-36.
4. K. P. Katin, V. S. Prudkovskiy, M. M. Maslov // Micro Nano Letters. 2018. V. 13. P. 160-164.
5. L.A. Girifalco, V.G. Weizer // Phys. Rev. 1959. V.114. Pp.687-690.
6. L.R. Safina, J.A. Baimova, R.R. Mulyukov // Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes. 2019. V. 5. P. 1-11
7. L.R. Safina, J.A. Baimova // Micro & Nano Letters. 2019. P. 1-5

# СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ И МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Смовж Д.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

smovzh@itp.nsc.ru

**Аннотация.** Представлены экспериментальные результаты электродугового синтеза наночастиц различных элементов в углеродной матрице и наночастиц оксидов. Обсуждены способы управления функцией распределения наночастиц по размеру, составом и степенью графитизации углеродной матрицы. Получены материалы, обладающие высокой каталитической активностью и электрохимической емкостью.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-19-00213.

## Введение

Впервые графитовая дуга в атмосфере водорода была применена Бергто 1862 году, для синтеза ацетилена, в последствие в саже графитовой дуги были обнаружены фуллерены и электродуговой метод был развит для производства фуллеренов и материалов на их основе. Варьируя параметры разряда и добавляя в систему каталитические комплексы, возможно, получать все существующие аллотропные модификации углерода: алмазы, луковичные структуры, фуллерены, нанотрубки (УНТ), графен, аморфный углерод и др. Помимо получения самих углеродных наноматериалов графитовая дуга может применяться для синтеза композиционных материалов, состоящих из углерода и металлов их оксидов или карбидов. В таких композитах углерод выступает в качестве аморфной матрицы, а металлы или их соединения активными компонентами. Процесс создания таких материалов основан на совместном распылении композитного электрода углерод – элемент добавки. В данном случае углерод обеспечивает высокую температуру распыления электрода и его механическую стабильность при сублимации. При электродуговом распылении элементов, имеющих давление насыщенных паров выше, чем у графита происходит эффективное перемешивание материалов добавки с углеродной матрицей, что позволяет получать высокодисперсные системы из наночастиц элементов добавки инкапсулированных в углеродную матрицу [1].

Процессы конденсации смесей паров в графитовой дуге характеризуются сильной термодинамической неравновесностью, что позволяет получать большое разнообразие наноструктур с различной морфологией. При этом направленный синтез той или иной структуры определяется изменением состава атмосферы и динамики охлаждения паров. Материал добавки может быть распределён в объёме углеродной матрицы без формирования собственной кристаллической структуры. Но наиболее частый вариант, когда добавка находится внутри матрицы или на её поверхности в виде индивидуальных кристаллических наночастиц или карбидов. Добавка паров металла в графитовую дугу может существенно изменять параметры разряда и кинетику конденсации. В случае электродугового синтеза композитов наночастицы добавки – углерод, наблюдается наличие открытых и закрытых углеродом (графитом) наночастиц [2]. Графитизация слоев окружающей частицу наиболее характерна для материалов образующих металлоподобные карбиды, растворимость углерода в которых уменьшается в процессе охлаждения и избыточный углерод выделяется на поверхности в виде графитовых оболочек. Для каталитических приложений важно максимально увеличивать долю открытых наночастиц активного элемента, для чего необходимо стремиться к отсутствию графитизированного углерода в матрице. С другой стороны степень графитизации сажи может существенно влиять не ее электрическую проводимость [3] и являться важным параметром для создания высокоэффективных материалов для электрохимических приложений.

В настоящей работе представлены технологии получения ультрадисперсных материалов, методом электродугового распыления графитовых электродов, с различными добавками для каталитических и электрохимических приложений.

### Результаты и обсуждение

Методом электродугового распыления были получены нанокomпозиты углерод – элемент добавки, где в качестве добавки использовались Pd, Pt, W, Cu, Ce, Fe, Al, Ti, Mg, Si, Zr, Mn, Co, Ni, Sn. В большинстве случаев синтезированный материал представляет собой наночастицы инкапсулированные в углеродные глобулы рис.1. Варьируя параметры разряда, такие как газовая атмосфера, давление, ток возможно изменять степень графитизации углеродной матрицы, размер и фазовый состав наночастиц добавки. Анализ состава частиц, выполненный с помощью просвечивающей электронной микроскопии, РФА и РФЭС, показал, что в различных условиях наночастицы могут состоять из элемента добавки или оксида и карбида добавки.

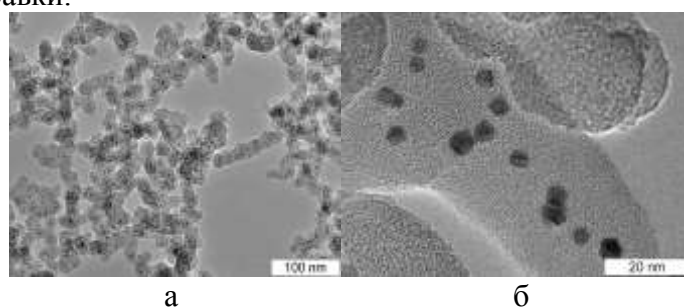


Рис. 1. Изображения просвечивающего электронного микроскопа наночастиц а) кобальта б) железа в углеродной матрице.

Для получения оксидных наночастиц и изменения степени графитизации материала может применяться отжиг композитов в кислородсодержащей среде. На рис.2 представлены ПЭМ изображения композитов Mn-C-O до и после отжига при 300 °C на воздухе. В [4] на основе описанных материалов, представлены способы получения композитов с высокими электрохимическими емкостями для суперконденсаторов.

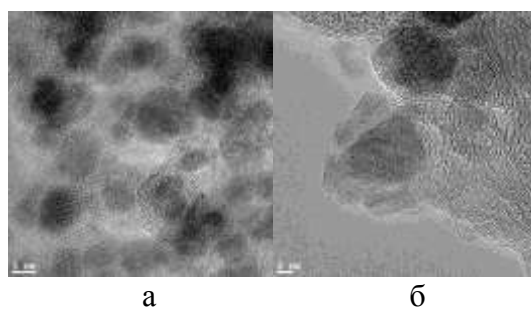


Рис. 2. Изображения просвечивающего электронного микроскопа а) – композита Mn-C-O, б) композита Mn-C-O отожжённого при 300 °C.

При высокотемпературном отжиге до 900-1000 °C происходит полное выгорание углеродного материала и окисление наночастиц. Наночастицы формирующие легкоплавкие оксиды сплавляются в крупные агломераты размером 100 нм и более. Материалы, оксиды которых характеризуются высокой термической стабильностью, формируют оксидные наночастицы. При этом в зависимости от параметров синтеза оксидные наночастицы могут иметь различную морфологию. На рисунке 3 представлены полые наночастицы оксидов алюминия и магния.

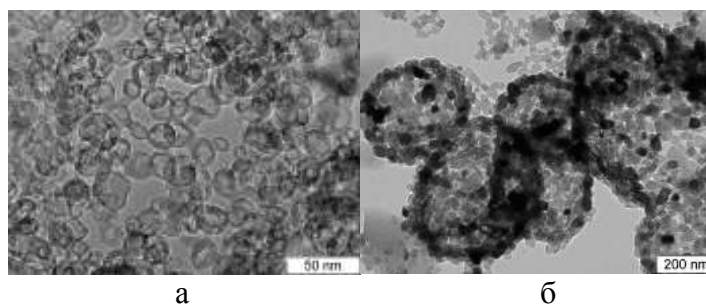


Рис. 2. Изображения просвечивающего электронного микроскопа:  
а) – полые наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , б) – полые наночастицы  $\text{MgO}$ .

Формирование полых наночастиц связано с кинетикой конденсации паров при электродуговом распылении и подробно обсуждено в [5-7]. Технологии электродугового распыления так же может использоваться для получения наночастиц сложного состава, например в [8] предложен способ получения комплексов Pd-Ce-C для низкотемпературного окисления CO.

### Заключение

Согласно представленным экспериментальным данным, электродуговой метод синтеза наночастиц различных элементов в углеродной матрице является перспективной технологией получения широкого класса наноматериалов. Данные наноматериалы могут использоваться в широком спектре каталитических и электрохимических приложений. Главным преимуществом относительно химических методов является высокая чистота получаемых продуктов. Метод электродугового распыления может использоваться для получения полых керамических наночастиц.

### Литература

1. V.A. Maltsev, O. Nerushev, S.A. Novopashin, S. Sakhapov, D. Smovzh, Synthesis of Metal Nanoparticles on a Carbon Matrix // *Russ. Nanotekhnol.* 2007. V.2. P.85–89.
2. B.B. Bokhonov, S.A. Novopashin, In situ investigation of morphological and phase changes during thermal annealing and oxidation of carbon-encapsulated copper nanoparticles // *J. Nanoparticle Res.* 2010. V.12. P.2771–2777.
- A. Zaikovskii, S. Novopashin. Effects of the arc-discharge parameters on the morphology and the electrical conductivity of the synthesized carbon materials // *Mater. Today Proc.* 2017. V.4. P.11406–11410.
3. Iurchenkova A.A., Fedorovskaya E.O., Matochkin P.E., Sakhapov S.Z., and Smovzh D.V. Supercapacitor behavior of carbon - manganese oxides nanocomposites synthesized by carbon arc. *IJER.* 2020. In press. DOI: 10.1002/ER.5721.
4. Dmitry V. Smovzh, Salavat Z. Sakhapov, Alexey V. Zaikovskii, Svetlana A.Chernova, Sergey A. Novopashin. Formation mechanism of MgO hollow nanospheres via calcination of C-MgO composite produced by electric arc spraying // *Ceram. Int.* 2019. V.45. P.7338-7343.
5. D. V. Smovzh, S.Z. Sakhapov, A. V. Zaikovskii, S.A. Novopashin, Morphology of aluminium oxide nanostructures after calcination of arc discharge Al-C soot // *Ceram. Int.* 2015. V.41. P.8814–8819.
6. D. V. Smovzh, I.A. Kostogrud, S.Z. Sakhapov, A. V. Zaikovskii, S.A. Novopashin, The synthesis of few-layered graphene by the arc discharge sputtering of a Si-C electrode // *Carbon* 2017. V.112. P.97–102.
7. R.V. Gulyaev , E.M. Slavinskaya , S.A. Novopashin , D.V. Smovzh , A.V. Zaikovskii , D.Yu. Osadchii , O.A. Bulavchenko , S.V. Korenev , A.I. Boronin. Highly active PdCeOx composite catalysts for low-temperature CO oxidation prepared by plasma-arc synthesis // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2014. V.147. P.132–143.



# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В Al-Zn-Mg-Cu СПЛАВЕ ПРИ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКЕ И ОДНООСНОМ СЖАТИИ

О.Ш. Ситдигов

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
sitdikov.oleg@imsp.ru

**Аннотация.** Проведено сравнительное исследование механического поведения и эволюции микроструктуры литого крупнозернистого алюминиевого сплава 7475 (Al-6 Zn-2,5 Mg- 1,8 Cu-0,23 Cr-0,16 Zr-0,03 Mn -0,04 Fe-0,03 Si, вес. %) в процессе одноосного сжатия и всесторонней изотермическойковки (ВИК) при температуре 490°C и скорости деформации  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Показано, что при высокотемпературной деформации происходит измельчение зеренной структуры сплава, сопровождаемое его разупрочнением. При прочих близких условиях обработки схема ВИК является более благоприятной для деформационного разупрочнения и измельчения зерен в данном сплаве, чем одноосное сжатие.

Работа выполнена по государственному заданию ИПСМ РАН No.AAAA-A19-119021390107-8

## Введение

Измельчение зеренной структуры металлов и сплавов в процессе обработки давлением остается важной технической задачей, решение которой может иметь высокий коммерческий потенциал вследствие повышенных технологических и служебных свойств получаемых мелкозернистых изделий и полуфабрикатов [1,2]. Исследования, проводимые в последние годы, показали, что методы интенсивной пластической деформации (ИПД), такие как равноканальное угловое прессование, всесторонняя изотермическая ковка (ВИК) или кручение под высоким приложенным давлением, обеспечивающие достижение высоких степеней деформации, являются эффективными для получения мелкозернистых структур [1–6]. Среди перечисленных методов ИПД ВИК является наиболее простым способом обработки материала, т.к. она предполагает использование универсального оборудования и инструмента, а также дает возможность практически неограниченного масштабирования обрабатываемых заготовок [3-5]. Принцип ВИК заключается в проведении операций свободнойковки за несколько проходов с изменением в каждом проходе направления оси приложения нагрузки:  $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x \rightarrow \dots$  и т.д. [1,3,5]. Поскольку заготовка практически не изменяет свою форму и размеры при ВИК, большие деформации могут быть накоплены в процессе указанной выше обработки. Вместе с тем, использование схемы ВИК может быть важным и для обеспечения специфического деформационного пути, благоприятного для измельчения зеренной структуры [5]. К сожалению, в настоящее время влияние схемы обработки на измельчении зерен при ВИК недостаточно полно описано в литературе. Целью данной работы являлось проведение сравнительного анализа механического поведения и структурных изменений, протекающих в высокопрочном крупнозернистом алюминиевом сплаве 7475 при высокотемпературном одноосном сжатии и ВИК. Данный сплав был выбран в качестве объекта исследования как один из промышленных сплавов, демонстрирующих развитие непрерывной динамической рекристаллизации при повышенных температурах [5,7]. Механизмы формирования новых зерен и факторы, оказывающие влияние на измельчение зеренной структуры в указанном сплаве при высокотемпературной деформации, обсуждаются в работе в деталях.

## Результаты и обсуждение

Используемый в работе сплав химического состава: Al – основа, 6 Zn, 2,5 Mg, 1,8 Cu, 0,23 Cr, 0,16 Zr, 0,03 Mn, 0,04 Fe, 0,03 Si, вес. % был получен методом полунепрерывного литья и гомогенизирован при 490° С в течение 20 ч. После гомогенизации сплав имел вытянутые зерна с преимущественной их ориентировкой параллельно продольной оси

слитка. Исходные зеренные границы в такой структуре состояли из чередующихся прямолинейных и выпуклых сегментов. Размер зерен составлял от 1 до 10 мкм в продольном и от 50 до 250 мкм в поперечном направлении. Два типа дисперсных частиц –  $\text{Al}_3\text{Cr}$  со средним размером 100 нм и  $\text{Al}_3\text{Zr}$  со средним размером 20 нм были идентифицированы методом просвечивающей электронной микроскопии [5,7].

Проводили сравнительный анализ механического поведения и эволюции структуры в сплаве в процессе одноосного сжатия до истинной деформации  $\epsilon=1,9$  и ВИК до накопленной истинной деформации  $\epsilon=3,5$  при температуре  $490^\circ\text{C}$  и скорости деформации  $10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . Скорость деформации поддерживалась постоянной во время обработки. Были получены следующие основные результаты.

При одноосном сжатии после достижения предела текучести кривые «напряжение-деформация» демонстрировали пик напряжений течения с последующим разупрочнением материала. Установившаяся стадия напряжений течения достигалась после степени деформации  $\epsilon \approx 0,6-0,7$ . ВИК приводила к более значимому снижению напряжений течения и их стабилизации при степенях деформации  $\epsilon \geq 3$ .

Как одноосное сжатие, так и ВИК обеспечивали измельчение зерен в процессе деформации (рис. 1). Новые зерна формировались в результате фрагментации исходных зерен при развитии деформационных полос на ранних стадиях деформации с последующей трансформацией границ полос в высокоугловые границы (рис. 2). Формирование новых кристаллитов происходило на месте участков, фрагментированных границами полос. В процессе однонаправленной деформации при одноосной осадке деформационные полосы развивались преимущественно параллельно друг относительно друга в пределах каждого зерна и при увеличении степени деформации ориентировались в направлении, перпендикулярном приложенной нагрузке. Взаимное пересечение полос и измельчение исходных зерен при этом имели место только вблизи исходных высокоугловых границ. Вплоть до  $\epsilon=1,9$  новые зерна со средним размером около 6 мкм формировались преимущественно вблизи исходных границ, и их объемная доля во всем образце не превышала 20% (рис. 1а).

Изменение деформационного пути при ВИК, вызванное периодическим изменением оси приложения нагрузки при переходе от одного цикла сжатия к другому, напротив, обеспечивало развитие деформационных полос в различных направлениях. Увеличение плотности полос в процессе пластического течения и их взаимное пересечение приводили к непрерывной фрагментации исходных зерен. При этом новые мелкие зерна формировались не только вблизи исходных высокоугловых границ, а также и в теле исходных зерен, что обеспечивало гомогенное образование мелкозернистой структуры и значительно

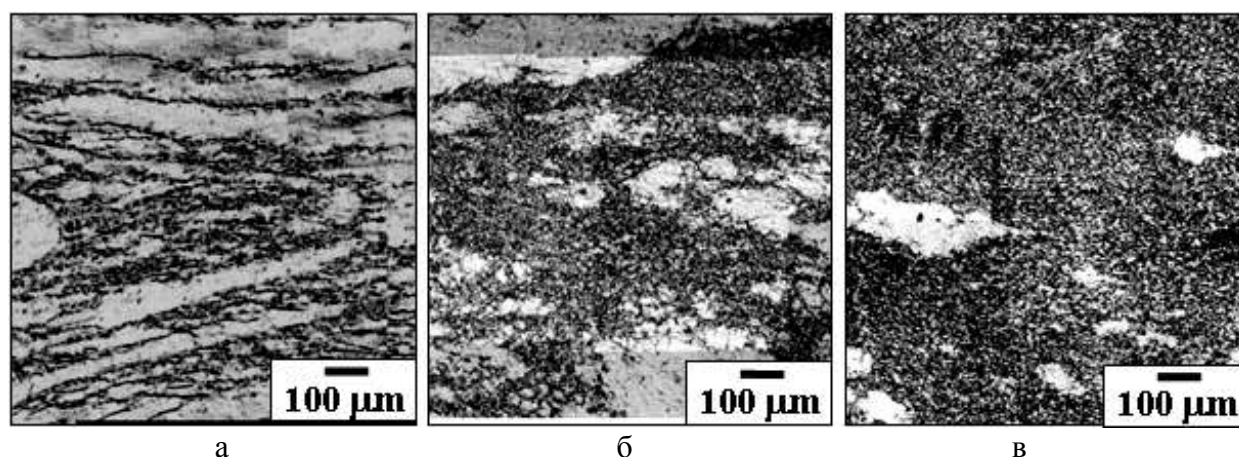


Рис. 1. Формирование мелкозернистой микроструктуры (темные области) в алюминиевом сплаве 7475 при (а) одноосной осадке до  $\epsilon=1,9$ , (б) ВИК до  $\epsilon=2,1$ , (в) ВИК до  $\epsilon=3,5$ . Последняя ось сжатия вертикальна.

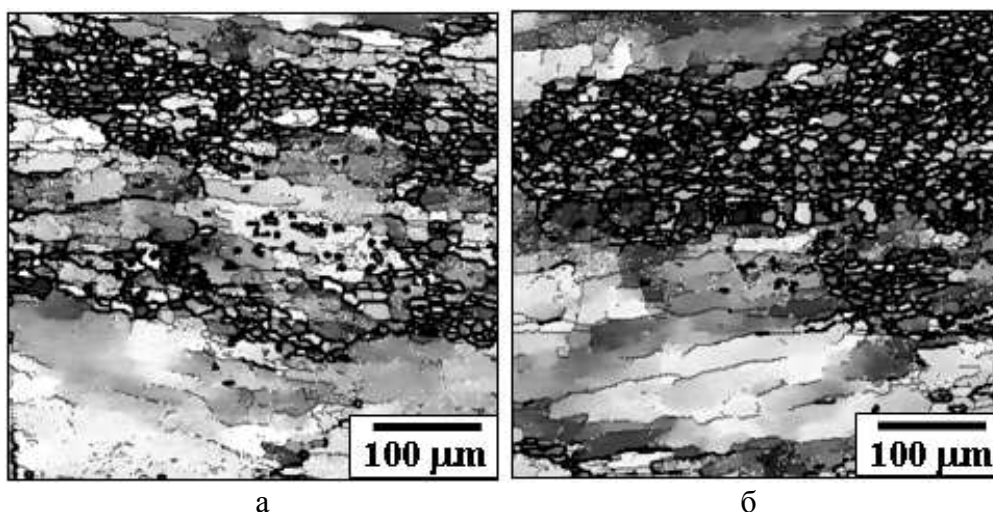


Рис. 2. Карты восстановленных структур, показывающие развитие деформационных полос и связанное с ними формирование новых зерен при ВИК сплава 7475 до  $\epsilon=2,1$ ; (а) и (б) представляют структуру в различных исходных зернах. Последняя ось сжатия вертикальна.

увеличивало удельный объем мелких зерен. Так при ВИК при достижении величин накопленной деформации  $\epsilon=2,1$  (близких к  $\epsilon=1,9$ , полученным при одноосной осадке) области новых зерен размером около 6-7 мкм формировались более однородно и занимали около 60% от объема материала (рис. 1б и 2). При дальнейшем увеличении деформации до  $\epsilon=3,5$  ВИК привела к формированию практически полностью рекристаллизованной мелкозернистой структуры (рис. 1в).

Таким образом, реализация выбранных схем обработки приводила к различному микроструктурному поведению сплава. Соответственно, можно заключить, что изменение деформационного пути при ВИК контролировало структурные изменения во время высокотемпературной деформации и являлось важным фактором, оказывающим влияние на измельчение зеренной структуры.

### Заключение

Исследованы механическое поведение и эволюция микроструктуры литого крупнозернистого алюминиевого сплава 7475, подвергнутого одноосному сжатию и ВИК при температуре 490°C и скорости деформации  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Показано, что схема ВИК является более благоприятной для деформационного разупрочнения и измельчения зеренной структуры данного сплава при высокотемпературной деформации.

### Литература

1. F.J. Humphreys, P.B. Prangnell, J.R. Bowen, A. Gholinia, C. Harris // *Phil. Trans. R. Soc. London*. 1999. A357, P. 1663-1681.
2. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov // *Prog. Mater. Sci.* 2000. 45. P. 103-189.
3. R.M. Imaev, G.A. Salishchev, O.N. Senkov, V.M. Imaev, M.R. Shagiev, N.K. Gabdullin, A.V. Kuznetsov, F.H. Froes // *Mater Sci Eng.* 2001. A300. P. 263-277.
4. O. Sitdikov, E. Avtokratova, M. Markushev // *Materials Characterization*. 2019. 157:109885.
5. O. Sitdikov, T. Sakai, A. Goloborodko, H. Miura, R. Kaibyshev // *Phil. Mag.* 2005. 85, P. 1159-1175.
6. М.В. Маркушев // *Письма о материалах*. 2001. 1, P. 36-42.
7. R. Kaibyshev, O. Sitdikov, A. Goloborodko, T. Sakai // *Mater. Sci. Eng.* 2003. 344. P. 348-356.

## СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУР $(Ag_2S)_x(ZnS)$

С.И. Садовников

*Институт химии твердого тела Уро РАН, Екатеринбург*  
sadovnikov@ihim.uran.ru

**Аннотация.** Двухстадийным химическим соосаждением сульфидов серебра и цинка с использованием водных растворов нитрата цинка, нитрата серебра, сульфида натрия, цитрата натрия и Трилона Б синтезированы гетеронаноструктуры  $(Ag_2S)_x(ZnS)$  типа ядро-оболочка. Полученные гетеронаноструктуры аттестованы по фазовому составу и размеру наночастиц методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. В зависимости от соотношения между концентрациями реагентов размер наночастиц  $Ag_2S$  в полученных гетеронаноструктурах составляет от 9 до 30 нм, толщина поверхностного слоя  $ZnS$  равна 4-5 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-79-10101.

### Введение

Сульфиды цинка  $ZnS$  и серебра  $Ag_2S$  как полупроводниковые соединения широко используются как материалы инфракрасных датчиков, люминофоров, солнечных элементов, светодиодов, катализаторов, переключателей сопротивления и энергонезависимых устройств памяти. Электронными и оптическими свойствами полупроводниковых сульфидов и композитов на их основе можно управлять, меняя ширину их запрещенной зоны. Изменение ширины запрещенной зоны сульфидных полупроводников наблюдается при уменьшении размеров частиц до нанометрового масштаба и при создании нанокомпозитов из сульфидов разных металлов [1-3]. Регулирование ширины запрещенной зоны сульфидов возможно, если размер наночастиц меньше размера экситона. Диаметр экситона для  $ZnS$  и  $Ag_2S$  мал (5.0 и 2.8 нм, соответственно) и получать стабильные наночастицы такого размера сложно. Более простым способом является получение нанокомпозитов, состоящих из наночастиц сульфидов серебра и цинка. В общем случае ширина запрещенной зоны гетеронаноструктур на основе  $ZnS$  и  $Ag_2S$  может меняться от 1.0 до 4.0 эВ, что соответствует изменению положение края оптического поглощения от инфракрасного до ближнего ультрафиолетового диапазона. Разработка таких гетеронаноструктур позволит расширить их спектральную чувствительность в видимой области спектра и получить новые наноматериалы для твердотельных УФ-лазеров и быстродействующих переключателей сопротивления [1, 2, 4].

Однако проблема синтеза гетеронаноструктур на основе наноструктурированных сульфидов цинка и серебра еще не решена полностью.

В данной работе изучено влияние условий химического осаждения порошков гетеронаноструктур  $(Ag_2S)_x(ZnS)$  на размер и фазовый состав полупроводниковых композитных наночастиц с разным содержанием сульфидов цинка и серебра.

### Синтез и строение сульфидных гетеронаноструктур $(Ag_2S)_x(ZnS)$

Для получения гетеронаноструктур  $(Ag_2S)_x(ZnS)$  использовали двухстадийный синтез. Сначала химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра  $AgNO_3$  и сульфида натрия  $Na_2S$  в присутствии цитрата натрия в темноте синтезировали сульфид серебра. Далее к водному раствору нитрата цинка при постоянном перемешивании добавляли Трилон Б, затем полученный раствор одновременно смешивали с раствором сульфида натрия и синтезированным коллоидным раствором сульфида серебра. Использование Трилона Б способствовало появлению наноструктурированного сульфида цинка на поверхности частиц сульфида серебра и образованию на конечном этапе синтеза гетеронаноструктур  $(Ag_2S)_x(ZnS)$  типа ядро-оболочка. Концентрации нитрата серебра, сульфида натрия и цитрата натрия при синтезе  $Ag_2S$  составляли 2.5-50.0, 1.25-25.0 и 1.0-10.0 ммоль/л, соответственно. Концентрации нитрата цинка и сульфида натрия при синтезе  $ZnS$  были одинаковы и равны 50.0 ммоль/л, концентрация Трилона Б менялась от 0 до 25.0 ммоль/л.

Осажденные нанопорошки сульфидных гетеронаноструктур исследовали методом рентгеновской дифракции. Окончательное уточнение структуры синтезированных нанопорошков проводили с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus.

Микроструктуру, размер частиц и элементный химический состав нанопорошков сульфидных гетеронаноструктур изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с энергодисперсионным рентгеновским анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer. Кроме того, средний размер  $D$  частиц (более точно – средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР)) в синтезированных нанопорошках гетеронаноструктур  $(Ag_2S)_x(ZnS)$  определяли рентгено-дифракционным методом по уширению дифракционных отражений.

Согласно результатам EDX, содержание цинка Zn, серебра Ag и серы S в четырех полученных гетеронаноструктурах составляет  $63.1 \pm 0.3$ ,  $5.2 \pm 0.1$  и  $31.7 \pm 0.2$  вес.%,  $53.4 \pm 0.3$ ,  $17.6 \pm 0.2$  и  $28.7 \pm 0.2$  вес.%,  $40.9 \pm 0.3$ ,  $33.9 \pm 0.2$  и  $25.1 \pm 0.2$  вес.% и  $29.6 \pm 0.2$ ,  $48.6 \pm 0.3$  и  $21.8 \pm 0.2$  вес.%, соответственно. С учетом данных EDX и соотношения концентраций реагентов в реакционных смесях, из которых осаждены эти гетеронаноструктуры, они имеют примерный состав  $(Ag_2S)_{0.025}(ZnS)$ ,  $(Ag_2S)_{0.10}(ZnS)$ ,  $(Ag_2S)_{0.25}(ZnS)$  и  $(Ag_2S)_{0.50}(ZnS)$ . Таким образом, были получены гетеронаноструктуры  $(Ag_2S)_x(ZnS)$  с  $x = 0.025, 0.10, 0.25$  и  $0.50$ .

Рентгенограммы полученных гетеронаноструктур  $(Ag_2S)_x(ZnS)$  показаны на рисунке. Количественный анализ рентгенограмм показал присутствие дифракционных отражений кубического ZnS и моноклинного  $Ag_2S$ . Дифракционные отражения  $Ag_2S$  и, особенно, ZnS в гетеронаноструктурах сильно уширены. Это свидетельствует о малом размере сульфидных частиц, из которых состоят гетеронаноструктуры.

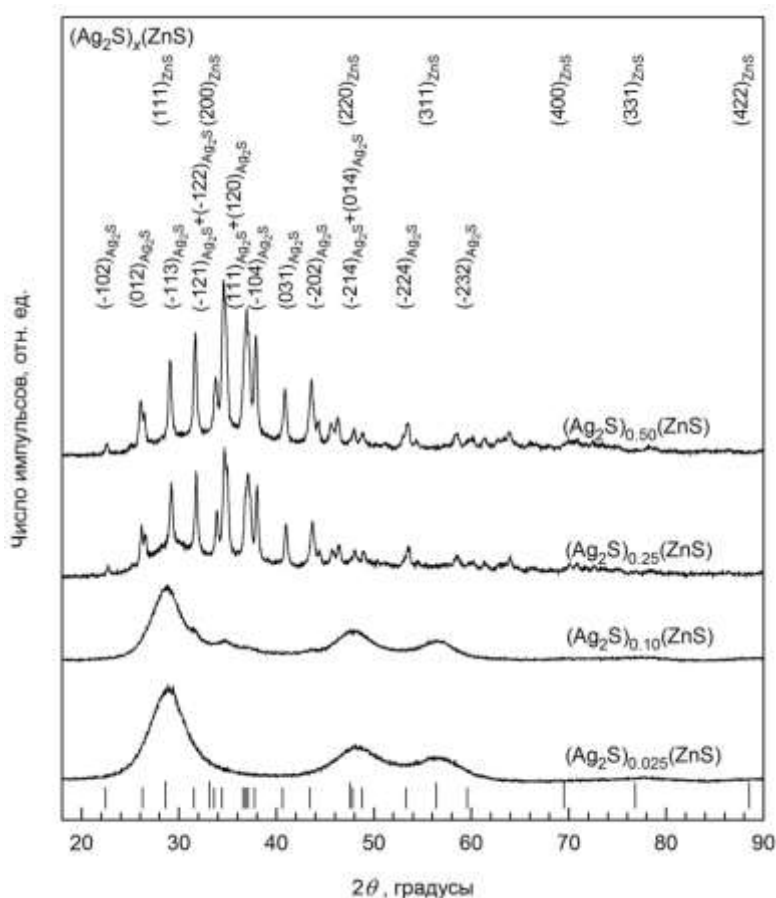


Рис. 1. Рентгенограммы гетеронаноструктур  $(Ag_2S)_x(ZnS)$  с разным содержанием  $Ag_2S$ . Положения дифракционных отражений ZnS и  $Ag_2S$  отмечены длинными и короткими вертикальными штрихами, соответственно.

Согласно результатам количественного анализа рентгенограмм гетеронаноструктур  $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{ZnS})$  с  $x = 0.025, 0.10, 0.25$  и  $0.50$  размер ядра из сульфида серебра в них равен 10, 9, 28 и 30 нм, а толщина оболочки из сульфида цинка достигает 4, 4, 5 и 5 нм, соответственно.

Образование гетеронаноструктур подтверждено электронной микроскопией высокого разрешения. Например, центральная часть гетеронаноструктуры  $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.10}(\text{ZnS})$  имеет размер около 10 нм и образована сульфидом серебра с моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) структурой типа акантита. Поверхность наночастицы покрыта слоем кубического сульфида цинка ZnS толщиной около 4 нм. Размер ядра гетеронаночастицы согласуется с размером, оцененным по дифракционным данным.

### Заключение

Впервые получены нанопорошки сульфидных гетеронаноструктур  $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{ZnS})$  типа ядро-оболочка с различным размером наночастиц и разным фазовым составом. Синтез гетеронаноструктур осуществлен методом химического соосаждения сульфидов серебра и цинка.

Изменение соотношения между концентрациями реагентов позволяет регулировать размер наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  в полученных гетеронаноструктурах в диапазоне от 9 до 30 нм, а толщину поверхностного слоя ZnS от 4 до 5 нм.

### Литература

1. X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg // *Progr. Mater. Sci.* 2011. V.56. No 2. P. 175-287.
2. X. Wang, H. Huang, B. Liang, Z. Liu, D. Chen, G. Shen // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2013. V.38. No 1. P. 57-90.
3. С.И. Садовников // *Успехи химии.* 2019. Т.88. № 6. С. 571-593.
4. Tang, Yu. Wang, H. Ye, C. Zhou, C. Yang, X. Li, H. Peng, F. Zhang, Y.Hou, F. Teng // *Nanotechnology.* 2013. V.24. No 35. Paper 355602. 12 pp.

# ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО БЕРИЛЛИДА ТИТАНА ДЛЯ БЛАНКЕТА ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Р.А. Гайсин<sup>1,2</sup>, В.П. Чакин<sup>1</sup>, С.В. Ударцев<sup>3</sup>, М. Duerrschnabel<sup>1</sup>, R. Rolli<sup>1</sup>,  
Э.Р. Гайсина<sup>1,2</sup>, П.В. Владимиров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Karlsruhe Institute of Technology, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

<sup>2</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>3</sup>*Ulba Metallurgical Plant, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*  
ramil.gaisin@kit.edu

**Аннотация.** Массивные блоки из бериллида титана планируется использовать для нейтронного размножения в проекте термоядерного реактора DEMO. Представлены результаты поисковой работы по получению бериллида титана различными способами. Изготовленный литьем бериллид отличается высокой пористостью и смещенным составом по бериллию. Горячее изостатическое прессование позволяет получить бериллид титана со средним размером зерна 300–2500 нм и чрезвычайно высокой микротвердостью около 1420 HV. Однако такой способ изготовления требует применения специальных капсул и дорогостоящей экструзии. Третий метод – горячее прессование – обеспечивает образование бериллида титана с оптимальной структурой и свойствами. В работе продемонстрировано изготовление горячим прессованием полноразмерных блоков из бериллида титана.

## Введение

В проекте бланкета термоядерной электростанции DEMO в 2018 г. произошли существенные изменения [1]. В качестве материала нейтронного размножителя вместо бериллия предложен интерметаллидный бериллид титана TiBe<sub>12</sub>. По сравнению с Be, он обладает высокой коррозионной стойкостью и жаропрочностью. Бериллид титана при нейтронном облучении меньше распухает и удерживает малое количество радиоактивного трития, что важно с точки зрения безопасности эксплуатации бланкета и последующей его переработки [2-5]. Стабильность под нейтронным облучением позволяет использовать бериллид титана в виде массивных блоков, в отличие от бериллия, который необходимо изготавливать в виде 1 мм сфер. Это также позволит упростить и снизить стоимость производства нейтронного размножителя для DEMO. В новом проекте планируется использовать шестиугольные призмы размером Ø144 мм×150 мм. Ключевой проблемой остается отсутствие промышленной технологии изготовления таких массивных блоков из бериллида титана.

В настоящей работе изучены структура и свойства трех разных образцов бериллида титана, изготовленных i) литьем, ii) горячим изостатическим прессованием (ГИП) и iii) горячим прессованием (ГП). Обсуждаются преимущества и недостатки этих трех способов изготовления блоков из TiBe<sub>12</sub>. В промышленных условиях получен полноразмерный массивный блок бериллида титана путем горячего прессования.

## Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена микроструктура бериллида титана, изготовленного различными способами. Литой бериллид титана (рис. 1а) обладает ячеистой структурой с размером зерна 5–30 мкм. Ячейки представляют собой поперечные сечения дендритов, образовавшихся при литье. Наблюдается высокая пористость в междендритном пространстве особенно в верхней части слитка. Это объясняет довольно низкую измеренную плотность литого материала, которая составила 92% от теоретической плотности. Слиток имеет трещины и усадочную раковину. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в структуре кроме фазы TiBe<sub>12</sub> также и следов фазы TiBe<sub>10</sub>, по-видимому, образовавшейся из-за смещения состава материала путем испарения бериллия при литье. Микротвердость смеси TiBe<sub>12</sub> и TiBe<sub>10</sub> составила около 980 HV [6].

На рисунке 1б представлена структура бериллида титана, полученного ГИП предварительно экструдированного композита Ве-Тi. В структуре наблюдаются бывшие порошковые границы с выделениями частиц оксида бериллия. Просвечивающая электронная микроскопия и EBSD анализ показали, что бериллид титана образован мелкозернистой структурой со средним размером зерна около 300–2500 нм [6]. Малый размер зерна сохраняется даже после обработки при 1200°C. Кроме бериллида титана, в структуре выявляются также остатки металлического бериллия, а также наблюдается пористость в местах растворения бериллиевой фазы. Плотность материала после ГИП составила 98.6% от теоретической плотности, микротвердость – 1420 НV.

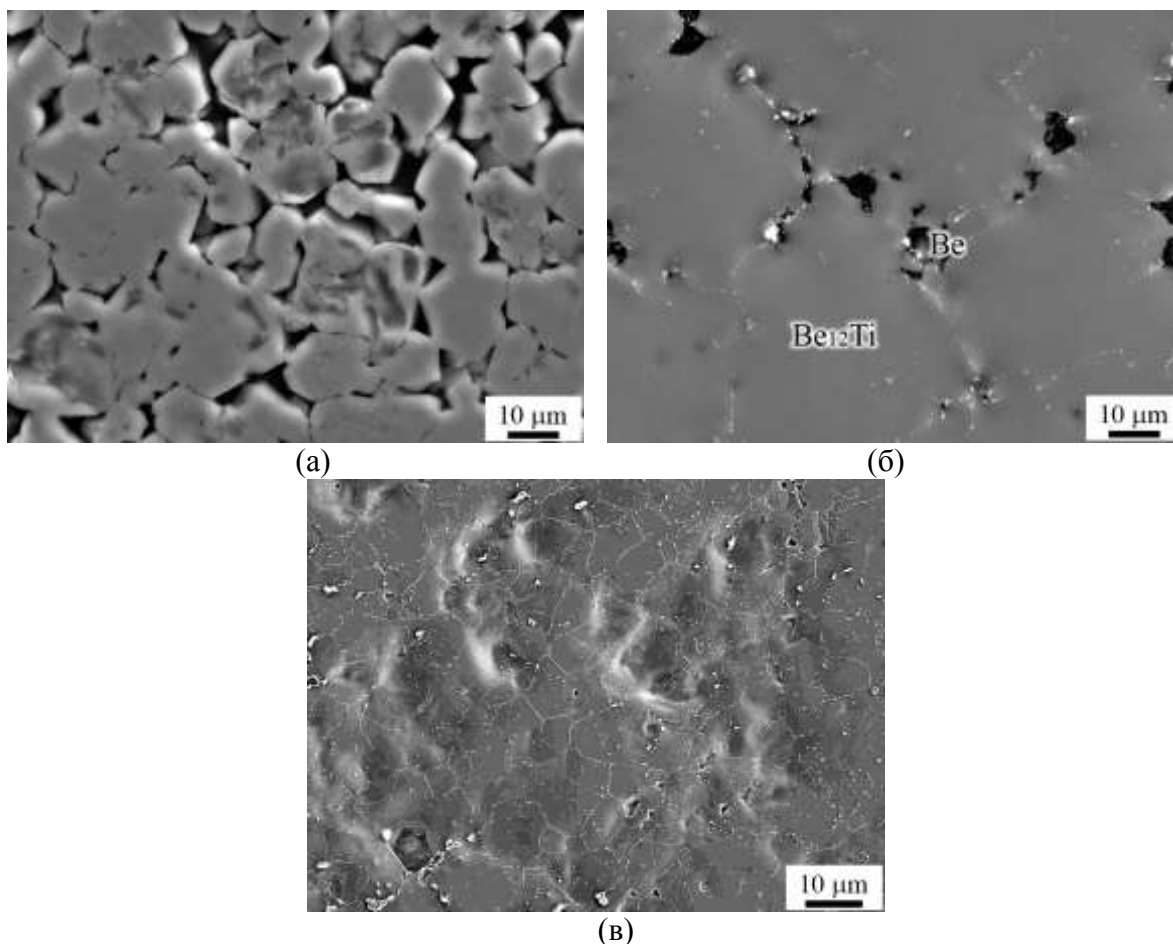


Рис. 1. Микроструктура бериллида титана, полученного (а) литьем, (б) горячим изостатическим прессованием и (в) горячим прессованием

Микроструктура бериллида титана после ГП предварительно синтезированного порошка  $TiBe_{12}$  представлена на рисунке 1в. Она образована зернами со средним размером около 5–10 мкм. По границам зерен и на тройных стыках часто располагаются частицы оксида бериллия. В структуре также присутствует бериллиевая фаза с объемной долей около 6% и следы нитрида бериллия. В заготовке отсутствуют трещины, материал хорошо поддается механической обработке. Плотность материала после ГП составила 97.8% от теоретической, микротвердость – 1050 НV.

Высокая пористость, смещение по составу, трещины и низкая плотность полученного материала исключает литье как способ изготовления массивного блока из бериллида титана, не смотря на его очевидную простоту и дешевизну. ГИП экструдированного материала позволяет получить мелкозернистый бериллид титана с относительно высокой плотностью. Вместе с тем экструзия и ГИП требует применения специальных двухслойных капсул, что резко увеличивает стоимость производства такого бериллида титана. Кроме того, экструзия



полноразмерной заготовки композита Be-Ti диаметром около 150 мм потребовало бы изготовления специального оборудования и соответствующей оснастки. По сравнению с ГИП, ГП обеспечивает более крупный размер зерна бериллида титана, несколько меньшую его конечную плотность и микротвердость. Важное преимущество ГП состоит в том, что горячее прессование массивных блоков бериллида титана может осуществляться с помощью стандартного заводского оборудования, широко используемого в бериллиевом производстве.

На рисунке 2 представлен блок бериллида титана в виде шестигональной призмы  $\text{Ø}144 \text{ мм} \times 150 \text{ мм}$  с отверстием  $\text{Ø}80 \text{ мм}$ . Такие блоки были успешно изготовлены с помощью горячего прессования порошка бериллида титана. После прессования блоки не имеют трещин, раковин и могут обрабатываться на токарном станке для изготовления отверстия. Окончательную механическую обработку проводили с помощью электроискровой эрозии вследствие высокой твердости материала. Блоки были изготовлены на Ульбинском металлургическом заводе (Казахстан) в кооперации с Технологическим институтом Карлсруэ. Запланированы эксперименты по термоциклированию таких блоков с целью имитации условий работы внутри blankets DEMO. Часть образцов, вырезанных из блока, будет подвергаться высокодозному высокотемпературному нейтронному облучению для необходимой сертификации материала.



Рис. 2. Полноразмерный блок из бериллида титана, изготовленный в кооперации Технологического института Карлсруэ и Ульбинского металлургического завода

### Заключение

Изучены микроструктура и свойства образцов бериллида титана, полученных различными способами. В качестве оптимальной, масштабируемой технологии выбрано горячее прессование предварительно синтезированного порошка. По данной технологии в промышленных условиях изготовлены полноразмерные блоки бериллида титана, которые планируются использовать для нейтронного размножения в blankets DEMO.

### Литература

1. F.A. Hernández et al. // Fusion Science and Technology 75 (2019) 352–364.
2. H. Kawamura et al. // Nuclear Fusion 43 (2003) 675–680.
3. J.-H. Kim, M. Nakamichi // Journal of Alloys and Compounds 546 (2013) 171–175.
4. J. Shimwell et al. // Fusion Engineering and Design 124 (2017) 940–943.
5. Y. Mishima et al. // Journal of Nuclear Materials 367-370 (2007) 1382–1386.
6. R. Gaisin et al. // Journal of Alloys and Compounds 818 (2020) 152919.

# ИНТЕГРАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ И ДИФфуЗИОННОЙ СВАРКИ

**Сафиуллин Р.В., Сафиуллин А.Р.**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
dr\_rvs@mail.ru

**Аннотация.** В работе рассмотрены вопросы, связанные с разработкой интегральной технологии сверхпластической формовки и диффузионной сварки. Описаны особенности технологии изготовления полых трехслойных гофрированных и четырехслойных ячеистых конструкций. Приведены примеры использования данной технологии для изготовления типовых элементов летательных аппаратов, таких как полые вентиляторные лопасти, крыльевые и корпусные узлы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН № гос. рег. АААА-А17-117041310221-5.

## Введение

Снижение веса летательных аппаратов является одной из важнейших задач авиастроения. Для решения этой задачи некоторые элементы корпуса и двигателя летательных аппаратов выполняют полыми. Высокую эффективность при изготовлении полых конструкций обеспечивает совмещенный технологический процесс сверхпластической формовки и диффузионной сварки (СПФ/ДС). Данный метод в настоящее время является одним из наиболее перспективных, поскольку обеспечивает гибкость проектирования и изготовления сложных конструкций с экономией по массе до 30% при снижении стоимости изготовления до 50% [1].

## Особенности технологии изготовления многослойных ячеистых конструкций

В настоящее время ведущие авиакосмические компании мира развивают и используют технологию СПФ/ДС для изготовления крупногабаритных изделий ответственного назначения [2]. Конструкции, получаемые методом СПФ/ДС, разделяют по количеству используемых листов на двух-, трех- и четырехслойные. Наибольшее применение при изготовлении крыльевых и корпусных узлов, вращающихся частей двигателя, используемых в авиакосмической промышленности, находят трехслойные гофрированные панели и четырехслойные ячеистые конструкции рис. 1(а, б).



Рис. 1. Образцы (а) трех- и (б) четырехслойных конструкций.

Для изготовления многослойных конструкций используются два способа. Первый основан на использовании противосварочных покрытий (трехслойные конструкции), второй – на использовании предварительной сварки (четырёхслойные конструкции). По первому способу (рис. 1 а) сваркой в твердом состоянии соединяют определенные участки листовых заготовок, а остальные поверхности, благодаря нанесенному на них защитному покрытию, не соединяются. Далее заготовку деформируют в условиях сверхпластичности и придают конструкции сложную форму. Наиболее ярким примером использования трехслойных конструкций, является полая широкохордная лопасть вентилятора, изготавливаемая фирмой Rolls-Royce для двигателей семейства Trend (рис. 2).



Рис. 2. Вентилятор двигателя фирмы Rolls-Royce с полыми лопатками (а), сечение полый лопатки (б).

При изготовлении четырехслойных конструкций (рис. 1 б) для соединения листов наполнителя применяют контактную шовную или точечную сварку, электронно-лучевую или лазерную сварку, в некоторых случаях используют диффузионную сварку. Получаемые многослойные ячеистые конструкции состоят из четырех листов двух наружных листов, являющихся обшивкой, и двух внутренних листов, представляющих собой силовой каркас – наполнитель. Наполнитель и обшивка, соединенные друг с другом диффузионной сваркой и совместно образуют жесткую интегральную конструкцию. Листы наполнителя предварительно соединяют прерывистыми сварными швами, образующими 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) (рис. 3), и публикации сотрудников фирм Boeing и Airbus и другие.



Рис. 3. Трубопровод истребителя Tornado, изготовленный из титанового сплава Ti–6Al–4V.

Сфера применения СПФ/ДС в настоящее время распространяется на получение: управляющих поверхностей, небольших аэродинамических поверхностей, различного рода силовых перегородок, корпусных элементов, газодов, вращающихся частей двигателя.

#### Исследования и разработка технологии СПФ/ДС в ИПСМ РАН

В ИПСМ РАН более 30 лет проводятся фундаментальные научные исследования сварки в твердой фазе сверхпластичных материалов. Разработан целый ряд методик исследований. Они позволяют изучить кинетику и механизм процесса образования соединения в твердом состоянии в условиях сверхпластичности, исследовать формообразование многослойных конструкций, исследовать механические и эксплуатационные свойства получаемых конструкций, а также разработать технологические рекомендации по изготовлению конкретных изделий. В настоящее время в ИПСМ РАН разработаны опытные технологические процессы получения различного вида пустотелых интегральных конструкций сложной конфигурации и повышенной жесткости методом сверхпластической формовки и диффузионной сварки. С использованием данной технологии изготовлены из промышленных титановых сплавов опытные образцы новых типов сварных пустотелых конструкций - плоские, цилиндрические и криволинейные ячеистых панели (рис. 4).



Рис. 4. Изделия, полученные по технологии СПФ/ДС в ИПСМ РАН: панель (а), крыло (б), лопатка имитатор (в), цилиндрический корпус (г).

Результаты механических испытаний и металлографических исследований узлов свидетельствуют о высоком качестве изготовленных изделий. В ИПСМ РАН проводятся комплексные работы, включающие фундаментальные научные исследования, конструкторские и технологические разработки. Для осуществления процесса СПФ/ДС создан комплекс специализированного оборудования на базе промышленных электронагревательных печей и прессы, включающий штамповые блоки, автоматизированную систему управления процессом СПФ/ДС, контейнер для защиты

рабочих поверхностей изделий от окисления. Разработка интегральных технологий проводилась в тесном сотрудничестве с Российским Федеральным Ядерным Центром Всероссийским Научно-исследовательским Институтом Технической Физики (РФЯЦ-ВНИИТФ). Создано уникальное оборудование, разработаны методики испытаний и проведены испытания образцов многослойных ячеистых конструкций на усталость, сжатие, кручение и баллистический удар. Результаты совместных работ обобщены и изданы в совместной монографии – «Ячеистые конструкции» [1].

Наиболее важной и ответственной работой в последние годы является работа ИПСМ РАН совместно с ПАО «ОДК-Авиадвигатель», ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» и ПАО «ОДК-УМПО» по разработке конструкции и технологии изготовления полых широкохордной рабочей лопатки вентилятора для двигателя 5 поколения ПД-14 из титанового сплава ВТ6 [3]. Работа выполнялась по Федеральной Целевой Программе «Развитие гражданской авиационной техники России на 2002 – 2010 годы и на период до 2015 года». Рабочая лопатка вентилятора – титановая, трехслойная, полых конструкции. Внутри лопатки находится гофрированный листовый наполнитель, который соединён сваркой в твердом состоянии с обшивками со стороны корыта и спинки. При разработке технологии СПФ/ДС в ИПСМ РАН активно применяются методы компьютерного моделирования, позволяющие оценить возможность получения желаемой формы конструкции и оптимизировать технологические параметры. Совместными усилиями специалистов ИПСМ РАН и ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» был спроектирован и изготовлен штамповый блок для изготовления полноразмерных полых широкохордных рабочих лопаток вентилятора. ИПСМ РАН в тесной кооперации с предприятиями ПАО «ОДК-Авиадвигатель», ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» и ПАО «ОДК-УМПО» разработали опытную технологию и впервые в России изготовили партию полых широкохордных рабочих лопаток вентилятора для двигателя демонстратора технологий ПД-14 (рис. 5).



Рис. 5. Полая широкохордная рабочая лопатка вентилятора (а) и сборка двигателя-демонстратора ПД-14 в ПАО «Авиадвигатель» (б).

По результатам проведенной работы получено 5 патентов РФ на способ изготовления полых вентиляторной лопатки и на установку для голографического контроля. В настоящее время двигатель ПД-14 успешно прошел государственную сертификацию и проходит стендовые и летные испытания.

### Заключение

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.

### Литература

1. Е.Н. Петров, В.В. Родионов, Э.Н. Кузьмин, Р.Я. Лутфуллин, Р.В. Сафиуллин. Ячеистые конструкции. Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 2008, 176 с.
2. Сафиуллин Р.В. // Письма о материалах. 2012. Т. 2. № 1 (5). С. 32-35.
3. Р.В. Сафиуллин А.А. Круглов, О.А. Руденко, С.А. Харин, А.Н. Сайранов, М.А. Морозов, В.Б. Тимохов, В.А. Кропотов // Титан №4(26) 2009, с.34-39.

# СВЕРХПЛАСТИЧНЫЙ СПЛАВ СИСТЕМЫ Al-Mg-Si

**Мочуговский А. Г., Михайловская А.В.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва  
mochugovskiy@mail.ru*

**Аннотация.** Исследование направлено на создание алюминиевого сплава на базе системы Al-Mg-Si типа «авиаль», изделия из которого можно получать методом сверхпластической формовки (СПФ). Результат достигнут за счет создания бимодального размерного распределения частиц вторых фаз посредством введения в состав сплавов эвтектикообразующих и дисперсоидообразующих добавок редкоземельных и переходных металлов и оптимизации режимов термомеханической обработки. Разработан сверхпластичный сплав, обладающий высокой коррозионной стойкостью и пределом текучести при комнатной температуре более 300 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-79-00269

## **Введение**

Сверхпластическая формовка (СПФ) листовых заготовок способна обеспечить повышение качества и эффективности производства изделий в условиях мелко- и среднесерийного производства. В настоящее время полые детали сложной геометрической формы получают методом многостадийной холодной штамповки с промежуточными отжигами и сваркой элементов в деталь. В таком случае, в конечном изделии присутствуют сварные соединения, которые снижают прочность изделий и увеличивают их массу, увеличивают опасность коррозионных разрушений. Использование метода сверхпластической формовки позволяет производить цельные изделия сложной формы за одну формовочную операцию, сократить количество сварных швов, исключить остаточные напряжения в конечных изделиях, снизить массу конструкции, энергозатраты, в разы уменьшить стоимость инструмента за счет его изготовления из дешевых материалов, например, чугуна или огнеупорной керамики.

Детали, полученные методом СПФ, могут использоваться в таких областях как: авиакосмическая отрасль, в том числе военная авиация, транспортная индустрия: железнодорожный транспорт, строительство вагонов метро, автобусов, трамваев и т.п.

Одной из наиболее проблемных групп сплавов на основе алюминия с точки зрения обеспечения состояния сверхпластичности являются сплавы системы Al – Mg – Si (авиали). Эти сплавы обладают хорошими механическими свойствами, высокой коррозионной стойкостью, способностью подвергаться закалке при охлаждении на воздухе, что позволяет избегать коробления. Однако, на сегодняшний день по-прежнему не существует авиалей, способных к СПФ. Некоторым исследователям [1,2] удалось добиться проявления сверхпластичности в сплавах бxxx серии. Сплав АА6013 после обработки по предложенной технологии проявляет удлинение около 300 % при скоростях деформации порядка  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Однако, такие малые скорости деформации не способны обеспечить значительного экономического эффекта от реализации продукции, полученной методом СПФ, так как время изготовления одной детали должно составлять более 2 часов.

Данная работа направлена на создание сверхпластичного сплава на базе системы Al – Mg – Si, обладающего высокой прочностью и коррозионной стойкостью, детали из которого можно было бы получать методом СПФ.

## **Результаты исследования**

В данной работе в качестве основы был выбран сплав АА6013. Проанализировано влияние различных переходных элементов и режимов термической и деформационной обработки на показатели сверхпластичности, механические свойства и коррозионную

стойкость указанного сплава. Произведен анализ микроструктуры на различных технологических этапах.

По результатам исследований наиболее перспективным с точки зрения сочетания высоких показателей сверхпластичности и механических свойств является сплав АА6013 с эвтектикообразующими добавками Ni и Fe и дисперсообразующими элементами Sc и Zr. Приготовление сплава проводилось в лабораторной электрической печи сопротивления с силитовыми нагревателями в графито-шамотных тиглях. Отжиг литых слитков производили по двухступенчатому режиму, включающему низкотемпературную ступень для обеспечения высокой плотности наноразмерных дисперсоидов, и высокотемпературную ступень, обеспечивающую фрагментацию и сферодизацию эвтектических фаз. При разработке технологических схем получения мелкозернистых листов использовали прокатку на лабораторном прокатном стане марки УСП 133 с диаметром валков 200 мм.

В литом состоянии в сплаве наблюдается небольшое количество выделений фазы  $Mg_2Si$ , а также сетку из выделений фазы  $Al_9FeNi$  эвтектического происхождения (рис.1а,в). После гомогенизационного отжига часть неравновесных выделений  $Mg_2Si$  растворяется, а выделения  $Al_9FeNi$  фрагментируются и сферодизируются (рис.1б). Последующая деформационная обработка приводит к фрагментации эвтектической фазы с образованием компактных частиц  $Al_9FeNi$  размером 1-2 мкм, оказывающих положительный эффект на сверхпластичность за счет эффекта предпочтительно зарождения новых зерен (particle stimulated nucleation) [3].

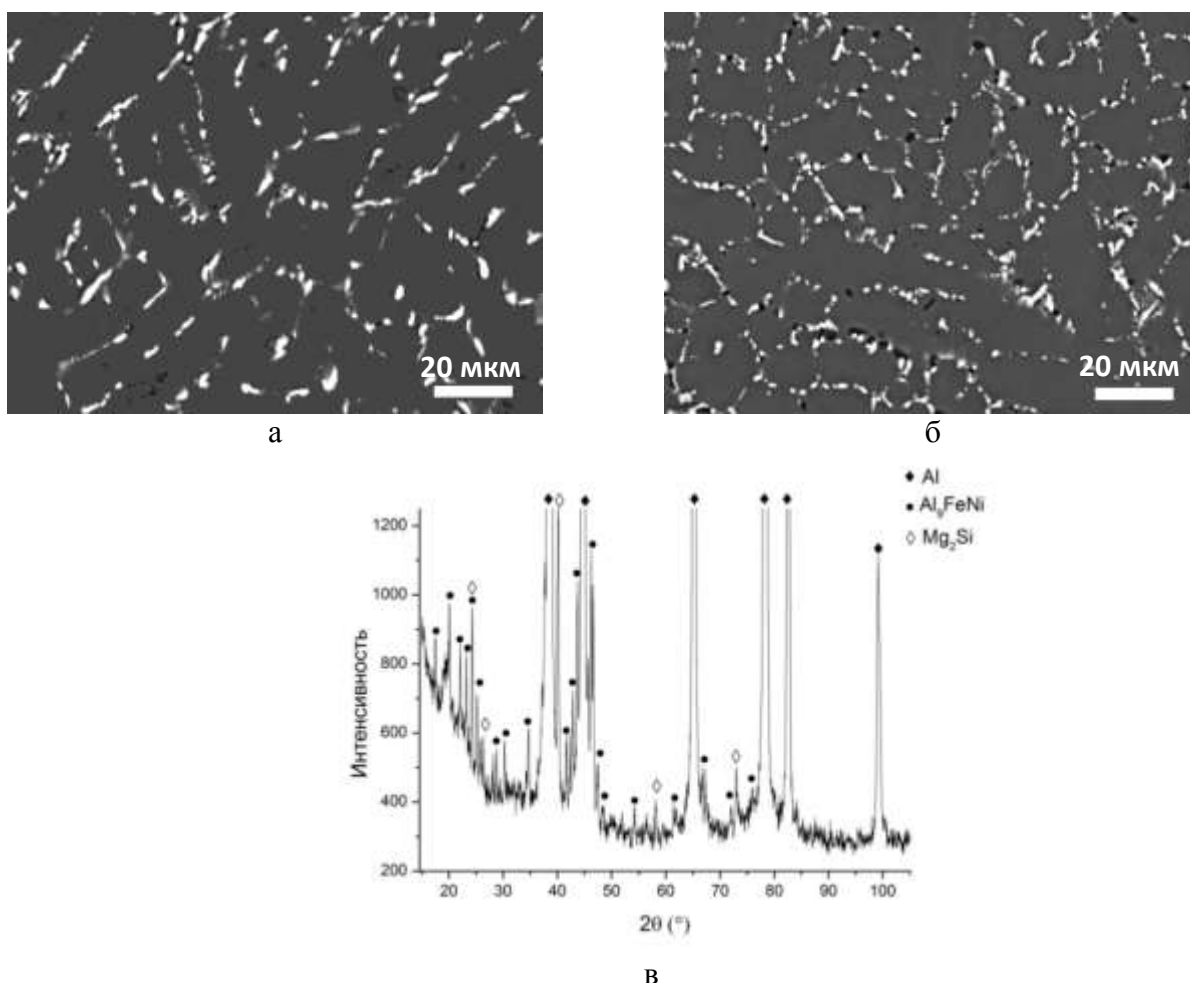


Рис. 1. Результаты микроструктурного анализа (СЭМ) сплава А6013 легированного Ni, Fe, Sc и Zr в литом (а) и гомогенизированном (б) состоянии и рентгенофазового анализа в литом состоянии (в)

Для определения показателей сверхпластичности сплав был испытан на растяжение в интервале температур 420-460 °С и скоростей деформации  $1 \cdot 10^{-3}$  -  $2 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>. Наилучшие показатели получены при температуре 460 °С. В выбранном скоростном диапазоне удлинения не опускались ниже 300 %, а максимальная величина удлинения до разрушения составила 420 % при скорости деформации  $5 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Напряжение течения в выбранном скоростном интервале варьировалось в пределах 7-18 МПа.

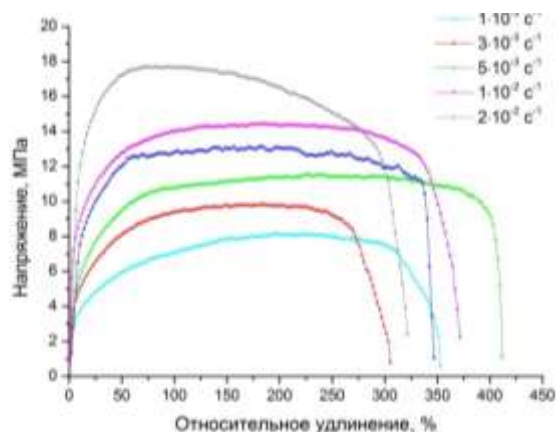


Рис. 2. Испытания на растяжение с постоянными скоростями деформации сплава в интервале температур 460 °С.

Предложенный сплав обладает высокими механическими характеристиками при комнатной температуре: предел текучести составил 345 МПа, а предел прочности - 395 МПа при относительном удлинении 10 %.

### Выводы

Разработан сплав системы Al – Mg – Si дополнительно легированный Sc, Zr, Fe и Ni, обладающий повышенными прочностными показателями: предел текучести - 345 МПа, а предел прочности - 395 МПа при относительном удлинении 10 %. Сплав является сверхпластичным в интервале температур 420-460 °С и скоростей деформации  $1 \cdot 10^{-2}$  -  $2 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> с максимальным удлинением до разрушения 420 %, что открывает возможность использования его для сверхпластической формовки сложнопрофильных изделий.

### Литература

1. L.P. Troeger, E.A. Starke Jr, Particle-stimulated nucleation of recrystallization for grain-size control and superplasticity in an Al – Mg – Si – Cu alloy Materials Science and Engineering A293 (2000) 19 - 29
2. L.P. Troeger , E.A. Starke Jr, Microstructural and mechanical characterization of a superplastic 6xxx aluminum alloy, Materials Science and Engineering A277 (2000) 102–113
3. F.J. Humphreys, Y.M. Hatherly, Recrystallization and related annealing phenomena 2nd ed. Elsevier, 2004.

# СВЕРХПЛАСТИЧЕСКАЯ ФОРМОВКА НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭК61 С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Р.Я. Лутфуллин<sup>1</sup>, Р.В. Сафиуллин<sup>1</sup>, В.А. Валитов<sup>1,2</sup>, Е.Ю. Классман<sup>1</sup>, Э.В. Галиева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Бакирский государственный университет, Уфа*

dr\_rvs@mail.ru

**Аннотация.** Проведены исследования микроструктуры, механических свойств и формуемости в условиях сверхпластичности (СП) листового жаропрочного никелевого сплава ЭК61 с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой дуплексного типа. Установлено, что сплав ЭК61 с УМЗ структурой, проявляет эффект низкотемпературной СП в температурном интервале 750 ÷ 850°C при скорости деформации 10<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>. Показано, что сплав ЭК61 с УМЗ структурой обладает хорошей формуемостью в условиях низкотемпературной СП.

Работы по исследованию СП свойств выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-19-00685, по формовке сплава с УМЗ структурой - в рамках госзадания ИПСМ РАН (№ гос. рег. АААА-А17-117041310221-5).

## Введение

В работах [1,2] было показано, что формирование ультрамелкозернистой структуры позволяет реализовать эффект низкотемпературной сверхпластичности в технологических процессах сверхпластической формовки (СПФ) и диффузионной сварки (ДС) деталей из титановых [1] и никелевых сплавов [2]. Так в работе [2] было показано, что формирование в жаропрочном никелевом сплаве Inconel 718 УМЗ структуры с размером зерен и фаз не более 0,3мкм обеспечивает снижение на 50-150°C температуры образования твердофазного соединения и СПФ по сравнению с материалом в микрокристаллическом состоянии. В данной работе также было отмечено, что опытную модельную формовку листа с размерами: 40x40 мм, толщиной 0,5 мм в цилиндрическую матрицу удалось осуществить при температуре 900°C и скорости деформации 10<sup>-4</sup>-5·10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup>. Российский сплав ЭК61 является близким аналогом широко используемого за рубежом сплава Inconel 718. В этой связи представляет интерес оценка эффективности применения сплава ЭК61, в котором предварительно будет сформирована УМЗ структура, при формовке модельных листовых заготовок.

Данная работа посвящена изучению формуемости сплава ЭК61 с УМЗ структурой в условиях низкотемпературной сверхпластичности.

## Методика эксперимента

Деформационно-термическую обработку, включающую метод всесторонней ВИК, для получения УМЗ структуры дуплексного типа в сплаве ЭК61 проводили по режиму, представленному в работе [3]. Исследование сверхпластических свойств сплава ЭК61 с УМЗ структурой проводили на плоских образцах с длиной рабочей части 10 мм, толщиной 2 мм и шириной 3 мм. Испытания на растяжение проводили на испытательной машине Instron 5982. Микроструктуру изучали методом растровой и просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопов Mira 3LMN (TESCAN) и JEM-2000EX.

Исследования формуемости осуществляли с использованием специальной оснастки с цилиндрической матрицей диаметром 30мм. Глубина формовки Н составляла 5, 10, 15 мм. [4]. СПФ полированных листов размерами 40x40мм и толщиной 0,7 мм с УМЗ структурой из сплава ЭК61 проводилась при температуре 850°C со скоростью деформации  $\dot{\epsilon}=3\cdot 10^{-3}$ с<sup>-1</sup>. Глубина опытных формовок составляла 5, 10 и 15 мм.



## Результаты исследования

Сверхпластичность сплава ЭК61 с УМЗ структурой. По результатам механических испытаний установлено, что наилучшие сверхпластические свойства (рис.1) сплав ЭК61 с УМЗ структурой проявляет в интервале температур  $750\div 850^\circ\text{C}$  и скоростей деформации  $10^{-3}\text{c}^{-1}\div 10^{-4}\text{c}^{-1}$ . Деформация образцов в этих температурно-скоростных условиях позволяет достигать высоких значениях относительного удлинения от 1024 до 1781%. При этом коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения от скорости деформации  $m$  равен  $0,39\div 0,59$ . Следует отметить, что формирование в данном сплаве УМЗ структуры со средним размером зерен  $\gamma$  и  $\delta$  фаз  $\cong 0,75$  мкм способствует существенному снижению температуры сверхпластичности на  $200\div 250^\circ\text{C}$  по сравнению с микрокристаллическим состоянием данного сплава.

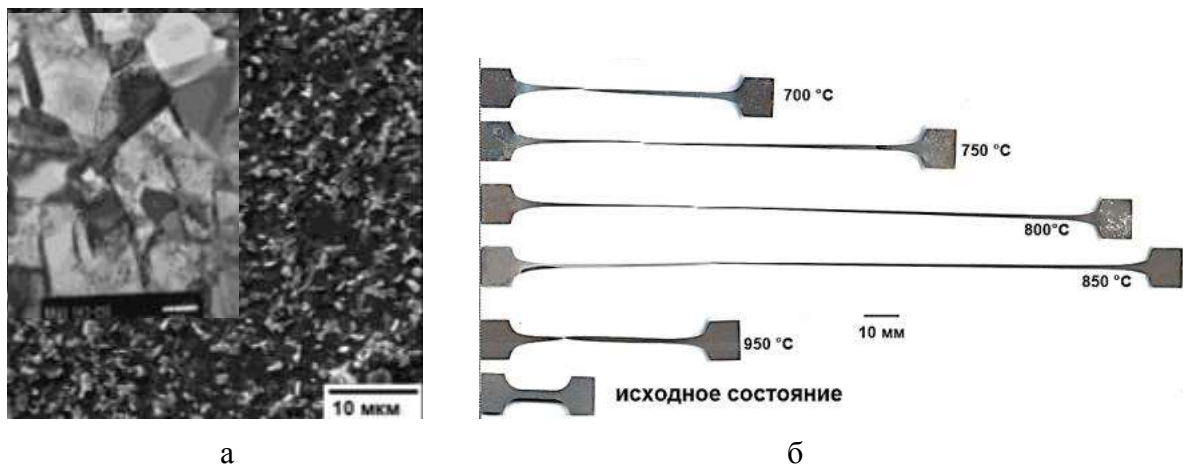


Рис. 1. УМЗ структура сплава ЭК61 (а), сформированная в результате ВИК, и общий вид растянутых образцов (б) после СП деформации со скоростью  $10^{-3}\text{c}^{-1}$

Полученные данные свидетельствуют о хороших сверхпластических свойствах сплава ЭК61 с УМЗ структурой и позволяют рекомендовать его для использования в процессах сверхпластической формовки (СПФ) для получения различных изделий авиакосмической техники.

СПФ сплава ЭК61 с УМЗ структурой. С целью исследования возможности использования данного сплава в технологии СПФ были проведены исследования формуемости в условиях сверхпластичности листовых заготовок из сплава ЭК61 с УМЗ структурой в цилиндрическую матрицу при температуре  $850^\circ\text{C}$ . На рис. 2 приведены образцы до и после СПФ.



Рис. 2. Образцы до (а) и после СПФ при  $T=850^\circ\text{C}$  (Н - глубина формовки б –  $H=5$  мм; в -  $H=10$  мм; г –  $H=15$  мм)

Установлено, что деформация в продольном и поперечном сечениях образцов проходит однородно и равномерно. Показано, что листовый жаропрочный никелевый сплав ЭК61 с УМЗ структурой обладает хорошей формуемостью в условиях низкотемпературной сверхпластичности. Исследована микроструктура сплава ЭК61 после СПФ. Обнаружено, что после СПФ во всех зонах сохраняется однородная равноосная структура дуплексного типа (рис. 3). По сравнению с исходным УМЗ состоянием (0,5-0,8мкм) наблюдается небольшой рост размера зерен  $\gamma$ -фазы до  $1\div 1,5$ мкм.

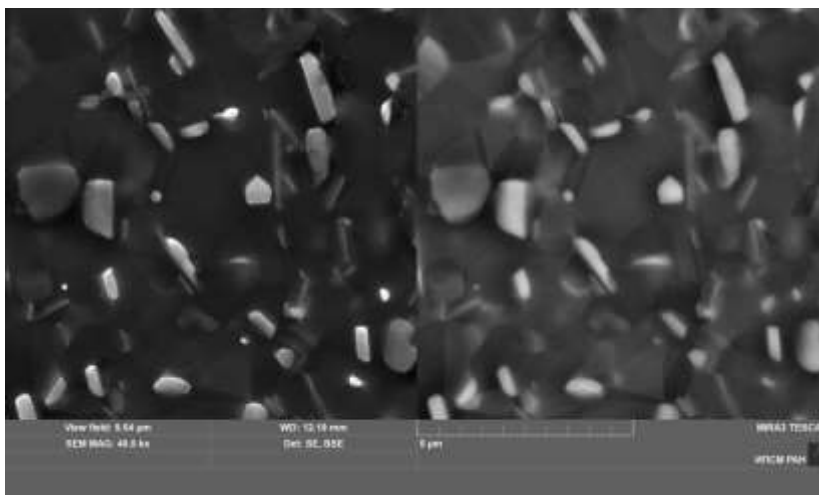


Рис. 3. Микроструктура сплава ЭК61 после СПФ формовки

### Выводы

1. Показано, что сплав ЭК61 с УМЗ структурой дуплексного типа проявляет эффект низкотемпературной СП ( $\delta=1024\div 1781\%$ ,  $m=0,39\div 0,59$ ) в интервале температур  $750\div 850^\circ\text{C}$  и скоростей деформации  $10^{-3}\text{c}^{-1}\div 10^{-4}\text{c}^{-1}$ .
2. Формирование УМЗ структуры дуплексного типа в листовых заготовках из никелевого сплава ЭК61 позволяет снизить температуру процесса СПФ на  $200\div 250^\circ\text{C}$  по сравнению с микрокристаллическим состоянием за счет реализации эффекта низкотемпературной сверхпластичности.
3. Полученные результаты дают возможность использовать сплав ЭК61 с УМЗ структурой для получения различных деталей авиакосмической техники методом СПФ.

### Литература

1. Р.В. Сафиуллин, М.Х. Мухаметрахимов, С.П. Малышева, А.Р. Сафиуллин, А.Н. Козлов, А.В. Берестов, С.А. Харин, М.А. Морозов. Исследование технологических свойств титанового сплава Ti-6Al-4V. ч. 2// Письма о материалах Т.8, вып.3, 2018 С. 329-334.
2. В.А. Валитов, Р.Я. Лутфуллин, Р.В. Сафиуллин, Ш.Х. Мухтаров, М.Х. Мухаметрахимов Низкотемпературная сверхпластичность никелевого сплава Inconel 718 с субмикрокристаллической структурой // Материаловедение. - 2009- №4. – С. 21–27.
3. Э.В. Валитова, М.Х. Мухаметрахимов, Р.Я. Лутфуллин, В.А. Валитов Формирование ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры методами интенсивной пластической деформации в никелевом сплаве ХН58МБЮД. // Перспективные материалы. – 2013. – №15 – С. 35-39.
4. V. Valitov, Sh. Mukhtarov, R. Lutfullin, R. Safiullin, M. Mukhametrakhimov. Microstructure and Properties of Nanostructured Alloy 718 // Advanced Materials Research. -2011.- Vol. 278.- P. 283-288.

# ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ И ОПЕРЕЖАЮЩЕЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Э.В. Сафин<sup>1</sup>, С.П. Малышева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
edsafin@ufamail.ru

**Аннотация.** В тезисах рассматриваются вопросы стандартизации перспективных конструкционных материалов, применяемых для изготовления высоконагруженных деталей машин. Анализируются перспективы применения методов комплексной и опережающей стандартизации на примере титанового сплава ВТ6 с ультрамелкозернистой структурой и повышенными механическими свойствами. Оцениваются возможные объекты и аспекты стандартизации инновационных конструкционных материалов.

## Введение

Создание и освоение серийного производства принципиально новых образцов техники невозможно без применения инновационных конструкционных материалов с уникальными механическими и эксплуатационными свойствами. В свою очередь, широкое промышленное применение таких материалов невозможно без их стандартизации, то есть установления требований к различным свойствам и характеристикам в соответствующих документах по стандартизации. Стандартизация – это один из важнейших инструментов внедрения инновационных конструкционных материалов и связанных с ними процессов, поскольку без разработки документов по стандартизации невозможно в принципе говорить о практическом применении новых материалов.

## Аспекты стандартизации ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов

В последние десятилетия в мире и в нашей стране активно развиваются направления, связанные с получением композиционных, неметаллических, керамических, интерметаллидных, наноструктурных, естественно-композиционных материалов, а также материалов для порошковой металлургии, в том числе применяемых с использованием аддитивных технологий. Такие материалы обладают уникальными свойствами и позволяют создавать изделия с повышенными эксплуатационными свойствами, надежностью и ресурсом. При этом специалисты машиностроительных предприятий, рассматривающие возможность применения таких материалов как конструкционных, испытывают затруднения в оценке их качества. Это приводит к большой вероятности ошибок, значительным экономическим и временным потерям в опытно-производстве. Для того чтобы обеспечить возможность внедрения и применения этих инновационных материалов, следует использовать методы комплексной и опережающей стандартизации и использовать такой инструмент стандартизации, как разработка предварительных национальных стандартов [1].

В частности, к перспективным материалам относятся сплавы с ультрамелкозернистыми, субмикроструктурными и нанокристаллическими структурами, получаемые методом интенсивной пластической деформации [2]. Данное научное направление развивается в последние десятилетия, и накопленный теоретический и практический опыт сегодня позволяет ставить вопрос о необходимости стандартизации промышленных сплавов с такими структурами.

В данной работе на примере широко применяемого в аэрокосмической промышленности двухфазного титанового сплава ВТ6 предпринята попытка оценить возможные объекты и аспекты стандартизации при формировании состояний сплава с ультрамелкозернистыми структурами и повышенными механическими свойствами [3]. Исследовался сплав в субмикроструктурном (СМК), бимодальном и

микроструктурных состояниях с разным размером зерен и других структурных составляющих. В таблице 1 представлены механические свойства сплава ВТ6 в исследуемых состояниях.

Табл. 1. Механические свойства сплава ВТ6 в исследуемых состояниях.

Состояние	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	Микро-твердость по Виккерсу, HV 0,2	KCU, МДж/м <sup>2</sup>	KCT, МДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{0,2}$ , МПа
СМК (0,5 мкм)	1302	1178	7,4	60,1	377,0	0,37	0,08	688
Бимодальное (0,8-5 мкм)	1112	1089	19,4	55,3	362,0	0,38	0,15	720
МК (5-15 мкм)	1064	950	18,9	42,9	345,3	0,45	0,24	527

Для решения вопроса повышения характеристик механических свойств сплава ВТ6 в ультрамелкозернистом состоянии при ударном нагружении представляется перспективным применение сплава с бимодальной микроструктурой [3] в котором при повышенных показателях прочности сохраняются приемлемые характеристики пластичности и ударной вязкости. Из таблицы видно, что сплав с бимодальной микроструктурой имеет микротвердость по Виккерсу 362 HV, что несколько ниже, чем в СМК состоянии, но существенно выше, чем в МК состоянии. Прочность сплава с бимодальной микроструктурой при комнатной температуре выше, чем в МК без потерь характеристик пластичности.

Выполненный анализ показывает, что работы по стандартизации целесообразно начать с общей терминологии, а также систематизации и классификации получаемых ультрамелкозернистых структур. Могут быть стандартизованы типы микроструктур с размерами зерен или других структурных составляющих, а также соответствующие этим микроструктурам механические и другие свойства материалов в определенных интервалах их значений. Классификация может быть полезна представителям промышленности при рассмотрении вопроса о возможном применении сплава с такой микроструктурой в зависимости от предполагаемых температурно-ресурсных условий эксплуатации изделий.

Под аспектами комплексной стандартизации в данном контексте понимаются основные разновидности требований к объектам, регламентируемых стандартами. Примерами могут являться термины, обозначения, главные параметры: структуры – размеры зерен, ее гомогенность, однородность механических свойств: микротвердость (HV), предел прочности  $\sigma_B$  (МПа), ударная вязкость KCU (МДж/м<sup>2</sup>), технические требования к изготовлению образцов. Кроме того, стандартизация может касаться процессов связанных с материалом, например, способов получения заготовок. Также аспектами стандартизации могут являться общие технические требования, виды заготовок, методы исследования, испытаний и контроля и др. При проведении комплексной стандартизации необходимо исполнить ряд сложных организационных, технических и научных задач, которые тесно связаны со спецификой конкретного объекта и целями комплексной стандартизации.

Вывод нанопродукции и нанотехнологий на рынок будет закрыт из-за отсутствия организации процесса установления независимых требований, которые обеспечивают выпуск и подтверждение соответствия.

С учетом применения метода опережающей стандартизации, следует ориентироваться не только на уже полученные опытным путем практические результаты, но и принимать во внимание теоретически обоснованные научные разработки, с целью реализации возможности их скорейшего внедрения, в том числе при импортозамещении.

Проведенное исследование позволяет выработать и конкретизировать общие подходы по стандартизации, как для разработчиков новых материалов, так и специалистов машиностроительных предприятий, внедряющих данные материалы на производстве.

### **Заключение**

Отсутствие или недостаточное количество нормативных документов на инновационные конструкционные материалы и связанные с ними процессы являются одними из сдерживающих факторов их практического внедрения. Выполненный анализ показал, что работы по стандартизации ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов должны носить комплексный характер и касаться различных аспектов стандартизации: систематизации и классификации получаемых ультрамелкозернистых структур, соответствующих этим микроструктурам механических и других свойств материалов в определенных интервалах их значений. Другими аспектами стандартизации могут быть общие технические требования, виды заготовок, способы получения заготовок, методы исследования, испытаний и контроля и другие.

### **Литература**

1. ГОСТ Р 1.16-2011 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные предварительные. Правила разработки, утверждения, применения и отмены.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272с.
3. Сафин Э.В., Малышева С.П., Галеев Р.М. Оценка механических свойств титанового сплава ВТ6 с субмикроструктурной и бимодальной субмикро-микроструктурной структурами при статическом, динамическом и циклическом нагружении // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т.14. № 4. – С. 519 - 522.

# ВЛИЯНИЕ ДИСЛОКАЦИОННОЙ ПЛОТНОСТИ НА ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

**В.В. Малащенко<sup>1,2</sup>, Т.И. Малащенко<sup>3,4</sup>**

<sup>1</sup>*Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина, Донецк*

<sup>2</sup>*Донецкий национальный университет, Донецк*

malashenko@donfti.ru

<sup>3</sup>*Донецкий национальный технический университет, Донецк*

<sup>4</sup>*Донецкий национальный университет экономики и торговли, Донецк*

**Аннотация.** В рамках теории динамического взаимодействия структурных дефектов выполнен анализ динамического скольжения краевых дислокаций при высокоэнергетических воздействиях на состаренные бинарные сплавы. Показано, что при высокоскоростной деформации таких сплавов зависимость предела текучести от плотности дислокаций отклоняется от соотношения Тейлора и является немонотонной функцией, имеющей максимум. Положение максимума соответствует значению плотности дислокаций, при которой они вносят главный вклад в формирование щели в спектре дислокационных колебаний.

## Введение

Бинарные сплавы являются важным функциональным материалом, широко применяющимся в различных отраслях промышленности [1]. Зависимость механических свойств бинарных сплавов от плотности дислокаций при квазистатической деформации изучена достаточно детально и удовлетворительно описывается соотношением Тейлора, согласно которому, в частности, предел текучести металлов и сплавов пропорционален квадратному корню из плотности дислокаций [2]. Это соотношение является довольно универсальным и выполняется как при квазистатической, так и при высокоскоростной деформации различных материалов. Однако в случае высокоскоростной деформации состаренных бинарных сплавов, содержащих зоны Гинье-Престона, ситуация является более сложной. Высокоскоростная деформация имеет место при высокоэнергетическом воздействии на функциональные материалы. Она реализуется в таких технологически важных приложениях, как высокоскоростная обработка и формовка материалов, создание ударостойких материалов, пробивание защитных оболочек, ударное повреждение авиационных и космических летательных аппаратов и конструкций, при использовании сварки взрывом, при воздействии на материалы лазерными импульсами высокой мощности, при использовании метода динамического канально-углового прессования [3-5].

## Движение дислокаций при высокоэнергетических воздействиях

При реализации перечисленных выше процессов скорость пластической деформации достигает значений  $10^3 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ , а дислокации совершают надбарьерное скольжение, перемещаясь со скоростями  $v \geq 10^{-2} c$ , где  $c$  – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, и преодолевая структурные дефекты на своем пути динамическим образом. При этом механизм диссипации дислокационной энергии заключается в необратимом переходе кинетической энергии поступательного движения дислокации в энергию ее изгибных колебаний в плоскости скольжения, которые возникают при взаимодействии дислокаций с другими дефектами структуры. Как следует из теории динамического взаимодействия дислокаций со структурными дефектами [6-9], динамика дислокаций при таком механизме диссипации зависит от вида спектра дислокационных колебаний, в первую очередь от наличия щели в дислокационном спектре. При высокоскоростной деформации плотность дислокаций значительно возрастает и может достигать значений  $\rho = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Благодаря этому именно взаимодействие дислокаций между собой вносит главный вклад в формирование щели в спектре дислокационных колебаний. Наличие такой щели означает, что дислокация совершает колебания в параболической

потенциальной яме, перемещающейся по кристаллу вместе с ней. Увеличение плотности дислокаций приводит к увеличению щели, т.е. углублению потенциальной ямы, которая ограничивает амплитуду дислокационных колебаний, а, следовательно, снижает эффективность динамического торможения. При высокой концентрации в сплаве зон Гинье-Престона именно они вносят главный вклад в динамическое торможение дислокаций. Поскольку с ростом плотности дислокаций величина этого торможения снижается, возникает отклонение зависимости предела текучести от соотношения Тейлора, что и показано в настоящей работе.

Зоны Гинье-Престона оказывают весьма существенное влияние на механические свойства сплавов, изучению этого влияния посвящено значительное количество работ, однако зависимость механических свойств состаренных сплавов от плотности дислокаций при высокоскоростной деформации ранее не изучалась.

Рассмотрим движение ансамбля бесконечных краевых дислокаций под действием постоянного внешнего напряжения  $\sigma_0$  в положительном направлении оси  $OX$  с постоянной скоростью  $v$  в кристалле, содержащем зоны Гинье-Престона и атомы второго компонента. Линии дислокаций параллельны оси  $OZ$ , их векторы Бюргерса  $\mathbf{b} = (b, 0, 0)$  одинаковы и параллельны оси  $OX$ . Плоскость скольжения дислокаций совпадает с плоскостью  $XOZ$ . Положение  $k$ -ой дислокации определяется функцией

$$X_k(y=0, z, t) = vt + w_k(y=0, z, t) \quad (1)$$

Здесь  $w_k(y=0, z, t)$  – случайная величина, описывающая изгибные колебания дислокации, возбужденные ее взаимодействием с хаотически распределенными дефектами. Среднее значение этой величины по длине дислокации и по хаотическому распределению дефектов равно нулю.

Плоскости зон Гинье-Престона параллельны плоскости скольжения дислокаций, а их центры распределены в кристалле случайным образом. Для простоты все зоны будем считать одинаковыми, то есть имеющими одинаковые радиусы  $R$ , одинаковую толщину равную диаметру атома второго компонента и одинаковые векторы Бюргерса  $\mathbf{b}_0 = (0, -b_0, 0)$  параллельные оси  $OY$ .

Динамический предел текучести бинарного сплава определяется выражением

$$\tau = \tau_T + \tau_G + \tau_d + \tau_f \quad (2)$$

Здесь  $\tau_T$  – слагаемое, определяемое соотношением Тейлора

$$\tau_T = \alpha \mu b \sqrt{\rho}, \quad (3)$$

где  $\mu$  – модуль сдвига,  $\rho$  – плотность дислокаций,  $\alpha$  – безразмерный коэффициент порядка единицы.

$\tau_f$  – вклад фононного торможения

$$\tau_f = \frac{B \dot{\epsilon}}{\rho b c} \quad (4)$$

Здесь  $B$  – константа демпфирования, обусловленная фононными, магнотонными или электронными механизмами диссипации,  $\dot{\epsilon}$  – скорость пластической деформации.

$\tau_G$  – вклад силы динамического торможения дислокации зонами Гинье-Престона,  $\tau_d$  – вклад силы торможения атомами второго компонента.

Аналитическое выражение для величины  $\tau_G$  можно получить, воспользовавшись результатами теории динамического взаимодействия [6-9]

$$\tau_G = \mu \frac{n_G b^2 R}{\sqrt{\varphi + \sqrt{\lambda}}} \quad (5)$$

Здесь  $n_G$  – объемная концентрация зон Гинье-Престона,  $n_d$  – безразмерная концентрация атомов второго компонента,  $\chi$  – параметр их размерного несоответствия. Здесь введены также безмерные параметры

$$\varphi = \rho b^2; \quad \lambda = n_d \chi^2 \quad (6)$$

Выражение для вклада атомов второго компонента имеет вид

$$\tau_d = \mu \frac{\lambda}{\varphi(\varphi + \sqrt{\lambda})} \left( \frac{\dot{\varepsilon} b}{c} \right) \quad (7)$$

Нас интересует случай, когда главный вклад в формирование спектральной щели вносит коллективное взаимодействие дислокаций, а главный вклад в динамическое торможение дислокаций вносит их взаимодействие с зонами Гинье-Престона. Такая ситуация реализуется в случае больших значений плотности дислокаций и концентраций зон Гинье-Престона:  $\rho = 10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$ ,  $n_G = 10^{23} - 10^{24} \text{ м}^{-3}$ . При этом вклады различных каналов диссипации в величину динамического предела текучести бинарного сплава имеют следующий порядок:  $\tau_T = 10^8 \text{ Па}$ ,  $\tau_G = 10^8 \text{ Па}$ ,  $\tau_d = 10^5 \text{ Па}$ ,  $\tau_f = 10^{-7} \text{ Па}$ . При таких значениях параметров основной вклад в торможение ансамбля движущихся дислокаций вносят торможение зонами Гинье-Престона и торможение дислокациями, определяемое соотношением Тейлора. Зависимость динамического предела текучести бинарного сплава от плотности дислокаций в этом случае становится немонотонной: корневой рост сменяется спадом. Максимум соответствует значению плотности, при которой дислокации начинают вносить главный вклад в формирование дислокационного спектра.

### Заключение

Проведенный в данной работе анализ позволяет сделать вывод, что при высокоэнергетических воздействиях на состаренные сплавы необходим учет коллективных динамических эффектов, оказывающих существенное влияние на специфику высокоскоростной деформации.

### Литература

1. P. N. Mayer, A. E. Mayer. // J. Appl. Phys. 2016. **120**. P. 075901.
2. Дж. Хирт, И. Лоте. Теория дислокаций. М.: Атомиздат. 1972. 600 с.
3. Razorenov S.V. // Matter and Radiation at Extremes. 2018. № 4. P. 145-158.
4. R.F. Smith, J. H. Eggert, R. E. Rudd, D. C. Swift, C. A. Bolme, and G. W. // Journal of Applied Physics. 2011. V.110. P. 123515(1-11).
5. Tramontina D., Bringa E., P. Erhart, J. Hawreliak, T. Germann, R. Ravelo, A. Higginbotham, M. Suggit, J. Wark, N. Park, A. Stukowski, Tang Y. // High Energy Density Physics. 2014. V. 10. P. 9-15.
6. В.Н. Варюхин, В.В. Малашенко. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. № 9. С. 37–42.
7. V.V. Malashenko // Physica B: Phys. Cond. Mat. 2009. № 21. P. 3890-3893.
8. В.В. Малашенко // Физика твердого тела. 2019. № 10. С. 1845–1848.
9. В.В. Малашенко // Письма в ЖТФ. 2019. № 12. С. 6–8.



# ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПРИ КВД

Е.В. Автократова, Ю.Л. Бурдастых,  
С.В. Крымский, О.Ш. Ситдииков, М.В. Маркушев

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

**Аннотация.** Образцы  $\varnothing 20 \times 1.5$  мм из гомогенизированного слитка высокопрочного алюминиевого сплава 1965 с одно- и бимодальным распределением по размерам нановыделений алюминидов переходных металлов и основной упрочняющей фазы, полученным предварительной термообработкой, подвергли кручению от 0,5 до 10 оборотов под давлением 6 ГПа при комнатной температуре. Методами ПЭМ и РСА аттестовали исходные структурно-фазовые состояния, а также изучили кинетику и механизмы деформационного структурирования их матрицы. Обсуждена роль выделений в формировании наноструктуры сплава при ИПД.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-19-10152 П.

## Введение

Несмотря на многочисленные исследования влияния интенсивной пластической деформации (ИПД), реализованной кручением под высоким давлением (КВД) при комнатной температуре, на структуру и свойства металлических материалов (например, [1-3]) механизмы наноструктурирования сложнoleгированных сплавов до сих пор изучены недостаточно. В особенности не ясна роль вторичных фаз в структурообразовании матрицы, их природы и геометрических параметров, таких как форма, размеры, объемная доля (плотность). Представляло интерес изучить трансформацию структуры и фазового состава при КВД высокопрочного алюминиевого сплава системы Al-Zn-Mg-Cu-x, комплексно легированного переходными металлами и содержащего перед ИПД вторичные фазы различного размера и плотности.

## Результаты и обсуждение

После двух видов предварительной термообработки – закалки с температуры 460°С и закалки с последующим искусственным старением при 170°С в течение 5 часов, в образцах из гомогенизированного слитка промышленного сплава 1965 были получены структурные состояния с одно- и бимодальным распределением выделений по размерам. А именно, в добавление к когерентным выделениям алюминидов Zr и Sc, присутствовавшим в закаленном сплаве и имеющим форму

дисков диаметром около 25 нм и плотностью  $2 \times 10^4$  мкм<sup>-3</sup> (рис. 1а), старение привело к выделению компактных фаз типа MgZn<sub>2</sub> размером около 5 нм и плотностью  $1 \times 10^5$  мкм<sup>-3</sup> (рис. 1б).

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) показала, что на начальной стадии КВД (до 1 оборота) в обоих состояниях сплава происходило формирование развитой дислокационной, слабо разориентированной, наночастистой структуры. При дальнейшем кручении тип структуры матрицы состаренного сплава принципиально не изменялся (рис. 2б,г,е,з), что означало установление динамического

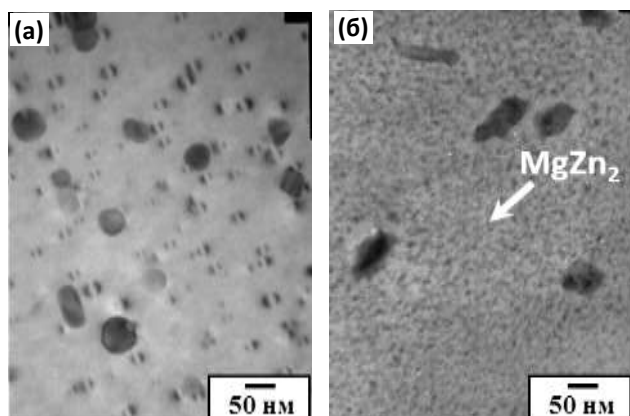


Рис. 1. Выделения алюминидов Zr и Sc и основной упрочняющей фазы в закаленном (а) и состаренном (б) сплаве

равновесия между скоростью генерации дефектов кристаллической решетки и скоростью их аннигиляции за счет динамического возврата. Такое наноструктурирование матрицы было обусловлено развитием гомогенного на микро- и мезоуровне дислокационного скольжения, которое имело место в результате делокализации скольжения при взаимодействии движущихся дислокаций с наноразмерными выделениями двух фаз плотностью порядка  $1 \times 10^5 \text{ мкм}^{-3}$ .

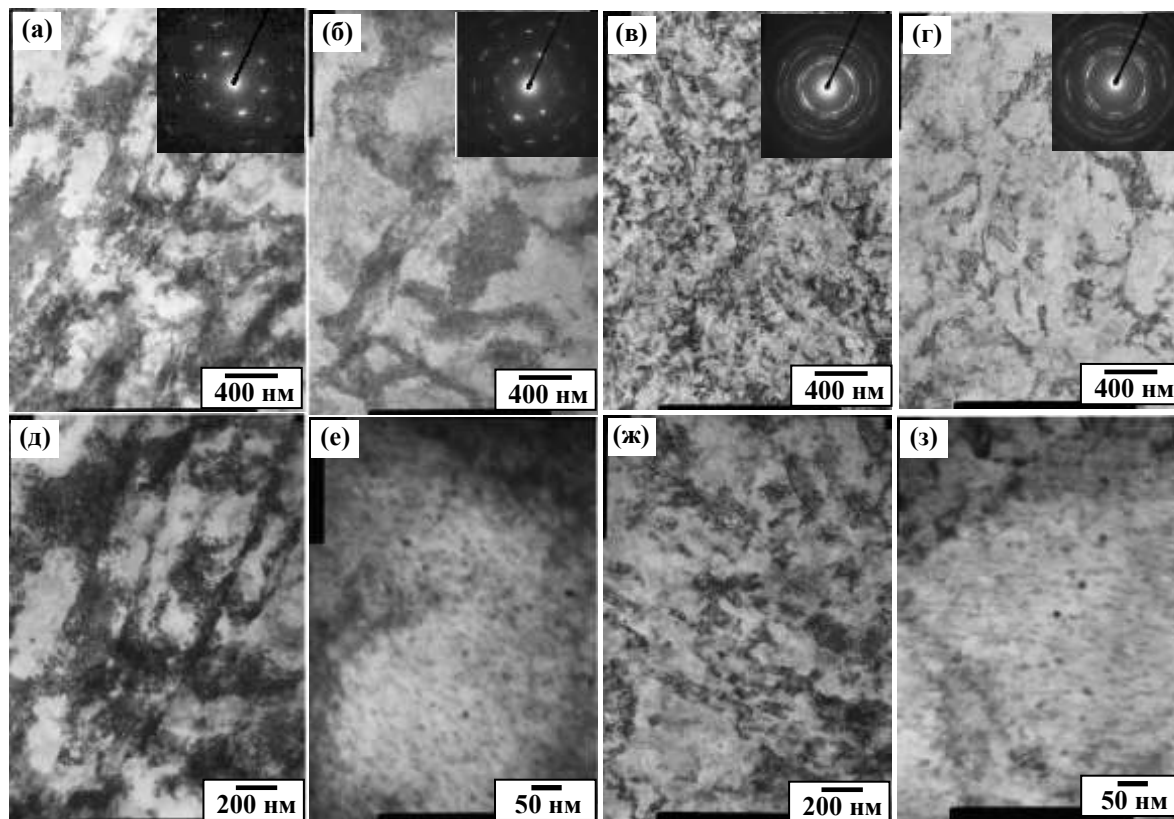


Рис.2. ПЭМ структура закаленного (а,в,д,ж) и состаренного (б,г,е,з) сплава после 1 (а,б,д,е) и 10 (в,г,ж,з) оборотов КВД

Таблица 1. Данные PCA сплава до и после КВД

Состояние	a, Å	d, нм	$\langle \varepsilon^{1/2} \rangle$ , %	$\rho$ , $10^{14} \text{ м}^{-2}$
До КВД	4,053±0,001/ 4,049±0,00	503±16/ 100±7	0,032±0,001/ 0,002±0,001	0,08/ 0,02
КВД 0,5 об.	4,049±0,001/ 4,045±0,001	73±2/ 53±2	0,180±0,006/ 0,239±0,009	3,0/ 5,4
КВД 10 об.	4,048±0,001/ 4,046±0,001	57±2/ 49±2	0,210±0,006/ 0,212±0,004	4,5/ 5,2

\*закаленный/состаренный

В закаленном сплаве (с частицами на порядок меньшей плотности) после 1 оборота наряду с границами ячеек наблюдались деформационные полосы (рис. 2а, д), фрагментировавшие исходные зерна [4]. Как и границы ячеек, границы полос изначально являлись малоугловыми. Однако, в отличие от ячеистых структур, которые практически не изменяли разориентировку при деформации [5,6], границы полос были способны значительно ее увеличить, что и было зафиксировано при анализе картин дифракции. Таким

образом, можно утверждать, что именно развитие деформационных полос вносило значительные разориентировки в структуру матрицы и являлось одним из основных факторов, контролирующих формирование новых высокоугловых границ и новых зерен. Этот этап начинался приблизительно с 2 оборотов, когда средняя разориентировка границ быстро увеличивалась вследствие интенсивного формирования полос и трансформации их границ в границы общего типа. В дальнейшем интенсивность образования полос уменьшалась, скорость роста разориентировок границ и измельчения зерен снижалась и в результате формировалась нанофрагментированная структура (рис. 2в,ж) с размером кристаллитов около 100-150 нм.

Данные рентгено-структурного анализа (РСА), а именно изменения размера областей когерентного рассеяния (ОКР), микронапряжений решетки и плотности дислокаций от числа оборотов (табл. 1), полностью соответствуют вышеописанным изменениям ПЭМ структуры. Кроме того, из данных РСА также следует, что на начальных стадиях КВД имело место некоторое снижение параметра решетки обоих состояний сплава, который в дальнейшем изменялся слабо, оставаясь больше в исходно закаленном состоянии. Этот результат свидетельствовал в пользу незначительных изменений фазового состава сплава при КВД. Об этом же указывало наличие в матрице сплава выделений обоих видов, выявляемых ПЭМ даже после 10 оборотов КВД, в свою очередь, свидетельствовавшее об отсутствии их интенсивного растворения при ИПД. Приняв во внимание данные и РСА, и ПЭМ, можно также утверждать об отсутствии интенсивного динамического фазового старения даже в предзакаленном сплаве, что чрезвычайно важно для понимания структуро- и свойствоформирования сплава при КВД. Интересным было обнаружение меньшего размера ОКР в состаренном сплаве при большем уровне микроискажений решетки и большей плотности дислокаций на начальной стадии ИПД. Причем эта разница практически нивелировалась с ростом степени КВД. Причина первого заключалась, видимо, в том, что заметно отличающиеся по размеру ячейки, выступавшие основным структурным элементом строения матрицы, формировались в исследованных состояниях сплава лишь на начальных этапах деформации. А дальнейшее уменьшение разницы в величине ОКР с ростом степени деформации вероятно было следствием уменьшения расстояния между границами полос в предзакаленном сплаве, и формирования в нем субзерен (фрагментов), сопоставимых по размеру с ячейками в состаренном сплаве.

### **Заключение**

Показана важность предварительной термообработки (контроля исходной гетерогенности структуры) для наноструктурирования матрицы высокопрочного алюминиевого сплава 1965 при ИПД кручением под высоким давлением при комнатной температуре. Обсуждена роль наноразмерных выделений алюминидов переходных металлов и основной упрочняющей фазы как одного из ключевых факторов, контролирующих наноструктурирование матрицы с формированием развитых дислокационных (ячеистых) и/или фрагментированных (зеренно-субзеренных) структур.

### **Литература**

1. G. Sakai, Z. Horita, T.G. Langdon // *Materials Science and Engineering A*. 2005. V. 393. P. 344–351.
2. I. Sabirov, M. Murashkin, R.Z. Valiev // *Materials Science and Engineering A*. 2013. V. 560. P. 1–24.
3. T.G. Langdon // *Acta Materialia*. 2013. V. 61. P. 7035–7059
4. Н.А. Конева, Э.В. Козлов // *Вестн. Тамб. Гос. у-та*. 2003. Т.8. №4. С. 514-518.
5. D. Kuhlman-Wilsdorf, N. Hansen // *Scripta Met. Mater.* 1991. V. 25. P.1557-1562.
6. P.J. Hurley, F.J. Humphreys // *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 1087-1102.

# АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

**Кищик М.С.<sup>1</sup>, Рофман О. В.<sup>2</sup>, Михайловская А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

<sup>2</sup>Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан  
tanais61@bk.ru

**Аннотация.** В работе рассмотрен анализ деформационного поведения композиционного материала на основе порошка алюминия АСД6 с армирующими добавками сферического наноразмерного ( $\delta$ ,  $\theta$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и полигонального субмикронного  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  порошков в процессе всесторонней изотермическойковки. Различие в морфологии гранул армирующей добавки влияет на деформационное поведение материала в процессековки.

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

## Введение

Изучение металломатричных композиционных материалов (ММК) является актуальной задачей, в процессе решения которой появляются предпосылки для создания изделий с улучшенными свойствами. Интерес представляют способы производства ММК, обоснование выбора сплава, формирующего матрицу и характеристики армирующих добавок. Важную роль играет предварительная термомеханическая обработка композиционных материалов, направленная на получение требуемой микроструктуры и свойств.

Исследования различных ММК на протяжении длительного времени преследуют цель совместить в полученном материале хорошие прочностные и пластические свойства, присущие многим металлам и сплавам, с жесткостью и твердостью, характерными для керамики. При производстве ММК материалов выбирают как традиционные для промышленного применения коммерческие сплавы на основе Al, Ti и Mg, так и материалы, имеющие специализированное применение [1]. Стремление повысить механические свойства алюминиевых сплавов привело к созданию композиционных материалов (КМ), получивших широкое распространение за последние три десятилетия [2]. Композиционные материалы на основе алюминия (АМК) обладают высокой прочностью, высоким модулем Юнга, улучшенным сопротивлением к коррозии, усталости, ползучести и износу, что делает их популярным конструкционным материалом для многих промышленных секторов [3,4]. АМК в основном изготавливают путем добавления различных металлических порошков на основе Ti, Ni, Fe, Cu, Mo и различных частиц алюминидов:  $\text{Al}_3\text{Ti}$  [5,6],  $\text{Al}_3\text{Ni}$  [7,8],  $\text{Al}_2\text{Cu}$  [5,9],  $\text{Al}_3\text{Fe}$  [10],  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  [11] и т.д. Широко распространено использование карбидов и оксидов металлов [12–14] как армирующей добавки. Недостатком АМК является наличие неравномерного распределения армирующих элементов в матрице. Эффективным методом устранения данного недостатка является деформация АМК методом всесторонней изотермическойковки.

В работе рассмотрен анализ деформационного поведения и эволюции микроструктуры в процессе всесторонней изотермическойковки композиционного материала на основе алюминия в сравнении со сплавом без армирующей добавки.

## Материалы, методика исследования и результаты

Выбор порошков, используемых в данном исследовании в качестве армирующих добавок, определялся химическим, фракционным и фазовым составом. В качестве матрицы композиционного материала использовался сферический алюминиевый порошок с массовой долей Al > 99.7% (Fe < 0.1%, Si < 0.1%) – АСД6. Армирующими добавками служили два

типа порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : сферический nano-размерный  $(\delta, \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$  и полигональный субмикронный  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Объемная доля вводимой армирующей добавки от общего объема матрицы составляла 10%.

Компактирование алюминиевого порошка и порошковых смесей  $\text{Al}/(\delta, \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  проводилось при одинаковых условиях на гидравлическом прессе Nordberg N365E (максимальное усилие 50 т) в предварительно смазанной графитной смазкой металлической матрице размером  $40 \times 30 \times 30 \text{ мм}^3$  в две стадии. На первом этапе порошок осаживался при комнатной температуре в течение 10 минут. Далее матрица вместе с компактом помещалась в печь, выдерживалась при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 15 минут, после чего повторно проводилось горячее компактирование слитка в течение 10 минут (рис. 1).

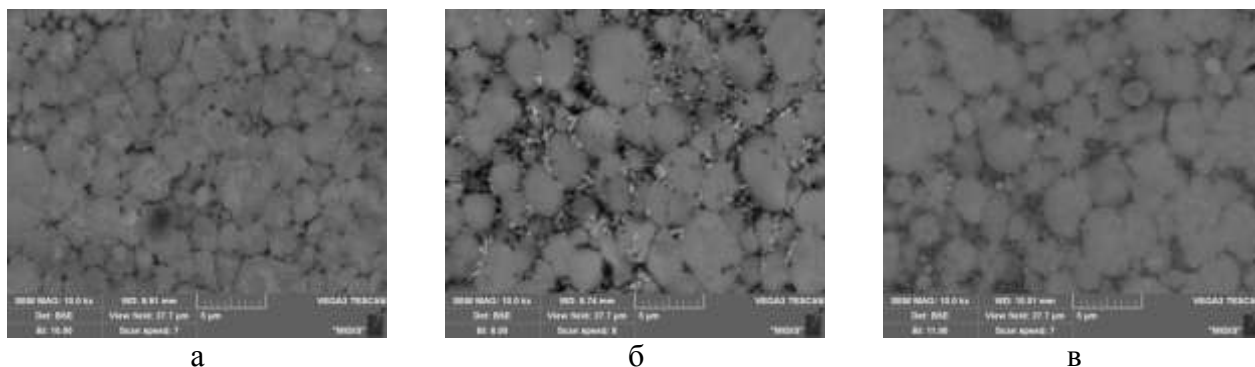


Рис. 1. Структуры образцов после компактирования: ACD6 (а), ACD6+10%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (б) и ACD6+10%  $(\delta, \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$  (в).

Гомогенизация материалов проводилась при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 часа в вакууме. Всесторонняя изотермическая ковка образцов размером  $18 \times 9 \times 9 \text{ мм}^3$  проводилась с использованием испытательной машины (максимальное усилие 10 т) при температуре  $400^\circ\text{C}$  (для проработки структуры и предотвращения образования трещин). Образец помещался в предварительно нагретую и смазанную графитом матрицу и предварительно выдерживался в течение 5 мин. Скорость осадки составляла 5 мм/мин. После каждой осадки образец поворачивался на  $90$  градусов относительно исходного положения и процесс повторялся. Геометрия образца после каждой осадки оставалась постоянной. Общее число полных циклов – 2, каждый из которых включал 3 осадки. Накопленная истинная деформация за одну осадку составляла 0.8 (рис. 2).

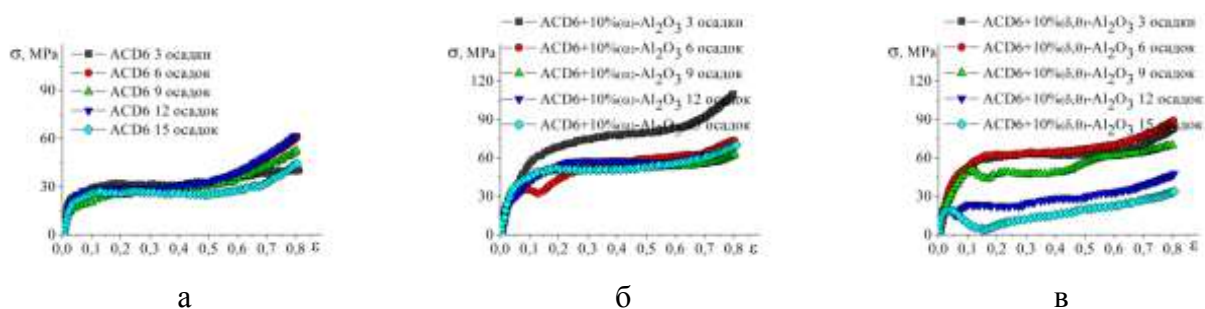


Рис. 2. Зависимости напряжения от деформации после 3-15 осадок скомпактированных материалов: ACD6 (а), ACD6+10%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (б) и ACD6+10%  $(\delta, \theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$  (в).

Как видно из графиков, добавка 10%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  повышает напряжение при ковке, особенно сильно при первом циклековки. Снижение напряжения при последующих циклах говорит о проработке материала и прохождении рекристаллизационных процессов.

Добавка 10% ( $\delta,\theta$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  первоначально повышает напряжение при первых 2 циклахковки, однако, значительное снижение уровня усилия при ковке говорит о динамической рекристаллизации и свидетельствует об уменьшении влияния армирующих частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Заключение

В работе рассмотрен анализ деформационного поведения композиционного материала на основе алюминия в сравнении со сплавом без армирующей добавки в процессе всесторонней изотермическойковки. Показано, что различие в морфологии гранул армирующей добавки влияет на поведение материала в процессековки.

### Литература

1. Foltz J.V., Blackmon C.M. Metal-Matrix Composites // ASM Handb. 1990. Vol. 2. P. 903–912.
2. Yadav D., Bauri R. Nickel particle embedded aluminium matrix composite with high ductility // Mater. Lett. Elsevier B.V., 2010. Vol. 64, № 6. P. 664–667.
3. Basavarajappa S. et al. Dry Sliding Wear Behavior of Al 2219 / SiCp-Gr Hybrid Metal Matrix Composites // J. Mater. Eng. Perform. 2006. Vol. 15, № December. P. 668–674.
4. Shanmughasundaram P., Subramanian R. Influence of graphite and machining parameters on the surface roughness of Al-fly ash / graphite hybrid composite : a Taguchi approach † // J. Mech. Sci. Technol. 2013. Vol. 27, № 8. P. 2445–2455.
5. Zhang Q., Xiao B.L., Ma Z.Y. In situ formation of various intermetallic particles in Al e Ti e X ( Cu , Mg ) systems during friction stir processing // Intermetallics. 2013. Vol. 40. P. 36–44.
6. Wang S.H. et al. Microstructure of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-0.5Er alloy under as-cast and homogenization conditions // Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. The Nonferrous Metals Society of China, 2011. Vol. 21, № 7. P. 1449–1454.
7. Shahi A., Sohi M.H., Ahmadkhaniha D. In situ formation of Al – Al<sub>3</sub>Ni composites on commercially pure aluminium by friction stir processing // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2014. Vol. 75. P. 1331–1337.
8. Ke L. et al. Al – Ni intermetallic composites produced in situ by friction stir processing // J. Alloys Compd. Elsevier B.V., 2010. Vol. 503, № 2. P. 494–499.
9. Hsu C.J., Kao P.W., Ho N.J. Ultrafine-grained Al – Al<sub>2</sub>Cu composite produced in situ by friction stir processing // Scr. Mater. 2005. Vol. 53. P. 341–345.
10. Lee I.S., Kao P.W., Ho N.J. Intermetallics Microstructure and mechanical properties of Al – Fe in situ nanocomposite produced by friction stir processing. 2008. Vol. 16. P. 1104–1108.
11. Lee I.S. et al. Intermetallics Formation of Al e Mo intermetallic particle-strengthened aluminum alloys by friction stir processing. 2013. Vol. 35. P. 1–6.
12. Bobić I., Jovanović M.T., Ilić N. Microstructure and strength of ZA-27-based composites reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles // Mater. Lett. 2003. Vol. 57, № 11. P. 1683–1688.
13. Pirondi A., Collini L. Analysis of crack propagation resistance of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate-reinforced composite friction stir welded butt joints // Int. J. Fatigue. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 31, № 1. P. 111–121.
14. Zhang Q., Wu G., Jiang L. Tensile deformation behavior of a sub-micrometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/6061Al composite // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 483–484, № 1-2 C. P. 281–284.

# АССИСТИРОВАННЫЙ ПЛАЗМОЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА МЕДЬ/ ГРАФЕН

**М.Б. Шавелкина<sup>1</sup>, А.С. Тюфтяев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва  
shavelkina@gmail.com*

**Аннотация.** Экспериментально исследован прямой синтез нанокompозита медь / графен. Синтез проведен в плазменных струях, генерируемых плазмотроном постоянного тока при давлении 350-710 Торр. Образцы исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что концентрация меди в нанокompозите существенно зависит от рода плазмообразующего газа и скорости его расхода.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-08-00081 и 18-08-00040.

## **Введение**

Медь, благодаря высокой теплопроводности, является одним из наиболее распространенных материалов, используемых для отвода тепла в электронных устройствах, и широко используется при изготовлении радиаторов, распределителей тепла и тепловых труб. Вместе с тем, медь обладает большим удельным весом и большим коэффициентом теплового расширения, что делает ее применение проблематичным в случае охлаждения кремния и других полупроводников. Для преодоления существующих ограничений ее применения в системах охлаждения электронных устройств с высокой удельной мощностью при миниатюрных размерах и весе используют графен или углеродные нанотрубки в качестве модификатора медной матрицы [1,2].

Среди методов получения композитов металл–графен применяется метод искрового плазменного спекания. Синтезированный материал обладал теплопроводностью на 25% выше, чем у меди [2].

Цель настоящей работы – исследование возможности синтеза в один этап графена, содержащего медь, без использования высоких давлений

## **Исходные материалы и методики исследований**

Суть метода заключается в конверсии газовой смеси из плазмообразующего газа и углеводорода в разрядном промежутке плазмотрона с последующим резким охлаждением образованного парогазового потока, в результате которого формируются углеродные наноструктуры. Для данного подхода характерно наличие большого количества параметров, которые варьируются в широких диапазонах. Это величина тока и напряжения, скорость подачи плазмообразующего газа и углеводородов, зазор между электродами, давление и состав плазменной струи и т.д. [3].

В данной работе в качестве источников углерода использовались доступные углеводороды: технический метан и ацетилен. Плазмообразующие газы – гелий марки А и технический азот (99.996 %).

Для визуализации морфологии применен сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 с технологией in-lens. Рентгеновский элементный микроанализ (РЭМА) использовался с целью идентификации химических элементов (EDAX, Philips). Структура образцов исследована на отечественном дифрактометре ДРОН-2 (CuK $\alpha$ -излучение) в стационарном магнитном поле до 50 кЭ при 300 К.

Синхронный термический анализ проведен при нагревании образцов в атмосфере аргона со скоростью 10 К/мин в интервале температур 300–1300 К (STA 449 Netzsch).

## Результаты эксперимента и обсуждение

Особенность работы электродуговых плазмотронов состоит в том, что плазменная струя на выходе из плазмотрона в большей или меньшей мере загрязнена продуктами эрозии электродов в результате контрагирования разряда. Снижение эрозии электродов достигается быстрым перемещением участка столба дуги вместе с потоком газа, чем больше расход плазмообразующего газа, тем больше длина зоны выработки электрода, тем меньше эрозия.

Для получения нанокompозита графен–медь проведены экспериментальные исследования при снижении скорости расхода плазмообразующего газа до некоторого порогового значения, при котором областью привязки дугового разряда являлась верхняя поверхность канала соплового электрода, вызывающая предельную эрозию.

Из рис. 1 видно, что продукты синтеза представляют собой графеновые слои в виде хлопьев с волнообразной поверхностью. На поле поверхности графенового слоя видны круглые домены, которые принадлежат металлическим частицам, т.к. изображения получены с использованием детектора прошедших электронов (светлое поле), который обеспечивает просвечивающий режим (ПЭМ), и детектора рассеянных электронов (темное поле).

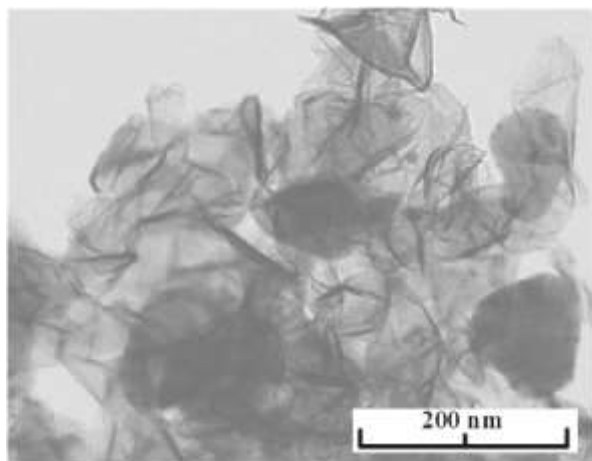


Рис. 1. ПЭМ изображение композита графен/медь, синтезированного при конверсии азот-ацетиленовой плазмы при 150 Торр

Рентгеновская дифракция образцов показала, что в экспериментах получен графен с числом слоев до 5, т.к. в образцах доминирует рентгеноаморфное вещество, не дающее в спектре явно выраженных гало. Средний размер наночастиц меди, приводящих к малоугловому рассеянию, составляет 30 нм.

По данным РЭМА в образцах, синтезированных в среде гелия, содержится меньше частиц меди, чем при использовании азота. Причем медь, с большой вероятностью, может находиться в виде наночастиц  $Cu_n$  или  $Cu_2O$ .

Исследование образцов методами термического анализа показало, что термостабильность графеновых материалов, содержащих медь, аналогична термостабильности образцов без меди.

### Заключение

С помощью электродугового плазмотрона синтезирован нанокompозит графен–медь. Синтез проведен в среде азота и гелия с добавкой метана или ацетилена. Нанокompозит представляет собой графеновый слой с доменами из меди. Присутствие меди не изменяет термостабильность материала.

Установлена взаимосвязь между составом плазмообразующей среды и концентрацией меди в графеновом материале. Максимальное содержание меди (2 масс.%) получено при использовании смеси азота с ацетиленом.



## Литература

1. A. Simoncini, V. Tagliaferri, N. Ucciardello // *Materials*. 2017. №10. С. 1226.
2. Firkowska, A. Boden, B. Boerner, S. Reich // *Nano Letters*. 2015. №15 (7). С. 4745-4751.
3. М. В. Shavelkina, P. P. Ivanov, A. N. Bocharov, R. Kh. Amirov // *Materials*. 2020. №13. С. 1728.

# ОСОБЕННОСТИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ

Круглов А.А.<sup>1</sup>, Еникеев Ф.У.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*  
alexform1960@mail.ru

**Аннотация.** Моделирование позволяет решать основную задачу промышленного производства - получение максимальной прибыли при минимальных затратах. Для эффективного применения моделирования необходимо учитывать специфику конкретного процесса. Процесс сверхпластической формовки не является исключением. В первую очередь это касается метода идентификации модели деформируемого материала. Приемлемая для инженерных расчетов точность, как показывают сравнительные эксперименты, достигается, если расчеты проводятся по результатам технологических экспериментов. При этом выбор того или иного программного комплекса имеет уже второстепенное значение.

В последние годы все больше внимания уделяется моделированию различных технологических процессов, в том числе и процессов обработки металлов давлением. Это понятно, поскольку разработка новых технологий и внедрение их на производстве являются трудоемкими и затратными процедурами. Моделирование позволяет решать основную задачу промышленного производства - получение максимальной прибыли при минимальных затратах. Особую актуальность это направление приобретает в связи с развитием методов получения ультрамелкозернистых материалов. Обработка металлов давлением в состоянии сверхпластичности (СП) позволяет не только добиться получения деталей с минимальным припуском на механическую обработку, но еще и обеспечить в готовых изделиях необходимый уровень функциональных и эксплуатационных свойств.

Для эффективного применения моделирования необходимо учитывать специфику конкретного процесса. Процесс сверхпластической формовки (СПФ) не является исключением и требует внимательного отношения к его особенностям. В первую очередь это касается метода идентификации модели деформируемого материала. Приемлемая для инженерных расчетов точность, как показывают сравнительные эксперименты, достигается, если расчеты проводятся по результатам технологических экспериментов [1, 2]. В свою очередь, если форма изделия сложная, напряженно-деформируемое состояние материала в эксперименте должно максимально воспроизводить соответствующее состояние материала в реальном процессе. В этом случае выбор того или иного программного комплекса (ПК) имеет уже второстепенное значение.

Рассмотрим более подробно изложенные утверждения, на конкретных примерах СПФ полых конструкций из листовых заготовок титанового сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V).

**СПФ полусфер.** Экспериментальная часть заключалась в СПФ при постоянном давлении газа (аргона) полусфер радиусом 35 мм из круглых заготовок толщиной 1 мм. Средний размер зерен альфа фазы 2,2 мкм. Формовку проводили при постоянном давлении газа (аргона). Использовали нагревательную печь камерного типа. Температура 900°C. Использовали штамповую оснастку с цилиндрической матрицей диаметром 70 мм, глубиной 35 мм, радиусом входной кромки 2 мм. В центре дна матрицы устанавливали металлический стержень, заключенный в изолирующую керамическую втулку. Стержень с помощью проводника соединяли с источником питания и сигнальным элементом. Сигнальный элемент также с помощью проводника соединяли с деформируемой заготовкой. Продолжительность формообразования полусферы определяли по времени срабатывания сигнального элемента в момент касания деформируемой заготовкой стержня.

При моделировании в ПК ANSYS постановку и решение краевой задачи механики деформируемого твердого тела выполняли, используя определяющие соотношения (ОС) СП, включенные в постановку краевой задачи теории ползучести:

$$\sigma = K\xi^m \quad \text{или} \quad \xi = C\sigma^n, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – напряжение пластического течения материала;  $\xi$  – скорость деформации;  $K, m, C, n$  – материальные постоянные. При этом  $n = 1/m, C = 1/K^n$ .

При моделировании в ПК DEFORM постановку и решение краевой задачи механики деформируемого твердого тела выполняли, используя зависимости напряжения течения от степени деформации из библиотеки ПК и ОС вязкопластичности:

$$\sigma = C\xi^m + y, \quad (2)$$

где  $C = K, y = 0$ .

Постоянные  $K$  и  $m$  принимали, как в работе [1], где  $K = 411,22 \text{ МПа}\cdot\text{с}^m$  и  $m = 0,43$ . Результаты вычислений и эксперимента приведены в Таблице 1. Результаты показывают хорошее (погрешность мене 5%) согласие результатов моделирования с экспериментальными данными при моделировании как в ПК ANSYS, так и в ПК DEFORM, если применяются ОС с постоянными, вычисленными по результатам технологических экспериментов, т.е. когда реализуется двухосная схема растяжения. Иной результат получается, если моделирование проводится по результатам испытаний на одноосное растяжение (погрешность достигает 50%).

Таблица 1. Продолжительность формовки полусфер при постоянном давлении

Давление, МПа	Эксперимент, с	ANSYS, с $\xi = C\sigma^n$	DEFORM, с $\sigma = C\varepsilon^n\xi^m + y$	DEFORM, с Одноосные испытания
0,5	1500	1544	1565	685
0,7	685	714	713	380
1,0	300	310	312	200

**СПФ трехслойных гофрированных конструкций.** Основной формообразующей операцией при изготовлении гофрированной конструкции из титановых сплавов методом СПФ является деформирование внутренним давлением газа пакета из трех листовых заготовок, селективно соединенных между собой сваркой давлением [3]. При формообразовании конструкции листовые заготовки имеют разную степень деформации. Наружные заготовки (обшивки) принимают форму матриц штампа. Внутренняя заготовка (наполнитель), растягиваясь между обшивками, образует ребра жесткости. Это тот случай, когда не ясно какой выбрать критерий или параметр, ориентируясь на который можно дать оценку результатам моделирования. Как известно [4], при СПФ гофрированных конструкций могут образовываться складки на наружной поверхности. Этот дефект формы можно принять в качестве критерия, дополнительным критерием может служить величина эквивалентных деформаций  $\varepsilon_e$ .

Моделировали реальную конструкцию на поверхности которой после СПФ образовались складки. Использовали постоянные материала, определенные по данным трех разных экспериментов [5]. Результаты моделирования, выполненные с помощью ПК ANSYS 10ED, в виде эпюр эквивалентных деформаций  $\varepsilon_e$  представлены на рис. 1, 2 и 3.

По результатам одноосных испытаний на растяжение при  $\varepsilon \sim 70\%$ :  $m=0,576; K=870 \text{ МПа}\cdot\text{с}^m$  (рис.1). По результатам формовки полусфер в цилиндрическую матрицу глубиной 35 мм и диаметром 70 мм:  $m=0,43; K=410 \text{ МПа}\cdot\text{с}^m$  (Рис. 2). По результатам формовки цилиндрических куполов в прямоугольную матрицу шириной 30 мм и глубиной 15 мм ( $\varepsilon \sim 70\%$ ):  $m=0,47; K=645 \text{ МПа}\cdot\text{с}^m$  (Рис. 3).

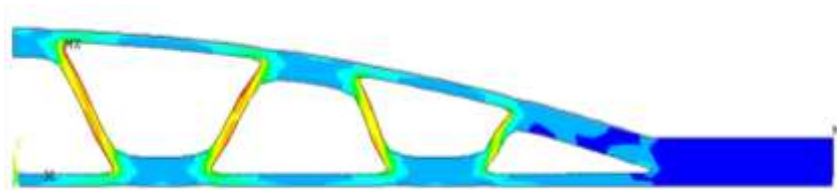


Рис. 1. Эпюра эквивалентных деформаций  $\epsilon_e = 88,6\%$ .

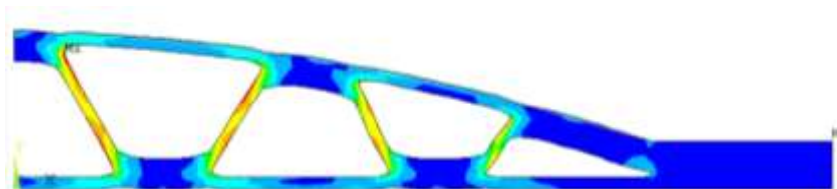


Рис. 2. Эпюра эквивалентных деформаций  $\epsilon_e = 84,1\%$ .

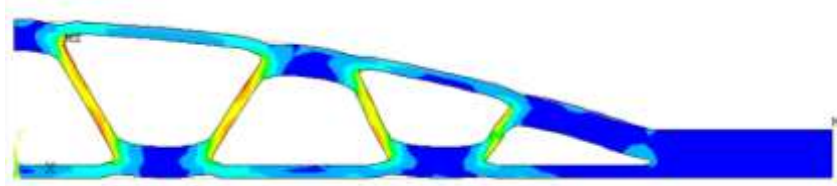


Рис. 3. Эпюра эквивалентных деформаций  $\epsilon_e = 82,6\%$ .

Результаты расчетов показывают заметную разницу форм моделей. Наиболее точным результат моделирования получен, когда реологические коэффициенты, были вычислены по данным формовки цилиндрических куполов (рис. 3). Наименее точным оказался результат, когда реологические коэффициенты были вычислены по данным одноосных испытаний на растяжение. На эпюре отсутствуют складки, а величина  $\epsilon_e$  имеет наибольшее отклонение от экспериментального значения (70%).

### Заключение

Общим недостатком большинства работ по моделированию процессов СПФ является недостаточное знание большинством продвинутых в компьютерном отношении пользователей особенностей реологического поведения металлических материалов в реальных процессах сверхпластического деформирования.

### Литература

1. A.A. Kruglov, V.R. Ganieva, F.U. Enikeev // *Advances in Engineering Software*. 2017. 112. P. 54–65.
2. Ganieva V.R., Tulupova O.P., Enikeev F.U., Kruglov A.A. // *Russian Engineering Research*. 2017. Vol. 37. 5. P. 401-407.
3. *Superplastic Forming of Structural Alloys: Proceedings of a symposium*. Eds. N. E. Paton, C. H. Hamilton. Warrendale, PA, TMS–AIME, 1982. 414 p.
4. Kruglov A.A., Rudenko O.A., Mulyukov R.R. et al. // *Letters on Materials*. 2019. 9(4). P. 433-435.
5. Р.А. Васин, Ф.У. Еникеев, А.А. Круглов, Р.В. Сафиуллин // *МТТ*. 2003. № 2. С. 111–123.

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВАКУУМНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Линдеров М.Л., Афанасьев М.А., Вагапов М.А., Мерсон Д.Л.**

<sup>1</sup>*Лаборатория физики прочности и интеллектуальные диагностические системы,  
Тольяттинский Государственный Университет, Тольятти, Россия  
dartvi@gmail.com*

**Аннотация.** В работе с помощью скретч-тестирования исследуются покрытия из технически чистого магния, химически чистого цинка и циркония марки Э110, нанесенные вакуумным распылением на стеклянную подложку. Исследования адгезионной прочности показали, что покрытия из магния являются наиболее хрупкими, цинковые и циркониевые покрытия имеют некоторый запас вязкости. Наиболее перспективным для дальнейшего практического применения является циркониевое покрытие.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-79-00258.

## **Введение**

Магниевого сплавы являются перспективными материалами для использования в качестве временных биорезорбируемых имплантатов [1]. Данные материалы обладают комплексом неоспоримых преимуществ, в том числе по плотности и модулю Юнга они наиболее близки костной ткани. Однако невысокая стойкость к коррозии [2] не позволяет пока их использовать для промышленного применения в медицинских целях. Данную проблему предполагается решать с помощью специальных покрытий, позволяющих путем вариации их толщины получать изделия с заданной долговечностью работы. Одним из перспективных способов создания высокочистых покрытий является вакуумное распыление. В представленной работе данный способ используется для нанесения покрытий из Mg, Zn и Zr на стеклянную подложку.

## **Материалы и методы исследования**

Для нанесения покрытий использовался модернизированный вакуумный пост ВУП-4. В качестве исходных металлов для напыления были выбраны: технически чистый магний 99,99%, химически чистый цинк 99,99% и цирконий марки Э110 (99%Zr+1%Nb). Масса образца для напыления составляла 1-2 гр. В качестве подложки использовалось предметное стекло, которое предварительно очищалось с помощью изопропилового спирта. Для нанесения покрытий из Mg и Zn применялись танталовые пластины, а для Zr вольфрамовая спираль. Расстояние от подложки до распыляемого материала составило  $20 \pm 1$  мм, угол  $0^\circ$  (параллельно испарителю). Стекло было выбрано исходя из следующих соображений: радиуса возможного разлета напыляемых частиц, пригодности для изучения физико-механических свойств покрытий и минимизации влияния изменения структуры подложки в процессе нанесения. Высокая вероятность изменения структуры подложки связана со значимыми отличиями в температуре распыления для используемых материалов (температура плавления при н.у. для Mg составляет  $650^\circ\text{C}$ , для Zn –  $420^\circ\text{C}$ , а для Zr –  $1850^\circ\text{C}$ ).

Качество покрытий, нанесенных на стекло, оценивалось с помощью скретч-тестера Nanovea Р-Macro. Для нанесения царапин использовался индентор конической формы со сферической вершиной радиусом 100 мкм. Испытание проводилось по следующей методике: длина царапины 10 мм; скорость движения индентора 10 мм/мин; увеличивающаяся нагрузка от 0,1 до 2 Н. Полученные царапины снимались с использованием встроенной в прибор фотокамеры.

## Обсуждение и анализ результатов

Типичный внешний вид полученных с помощью скретч-тестера царапин изображен на *рисунке 1*. Для циркониевого покрытия царапины были нанесены на обе обнаруженные области, имеющие визуальные отличия.

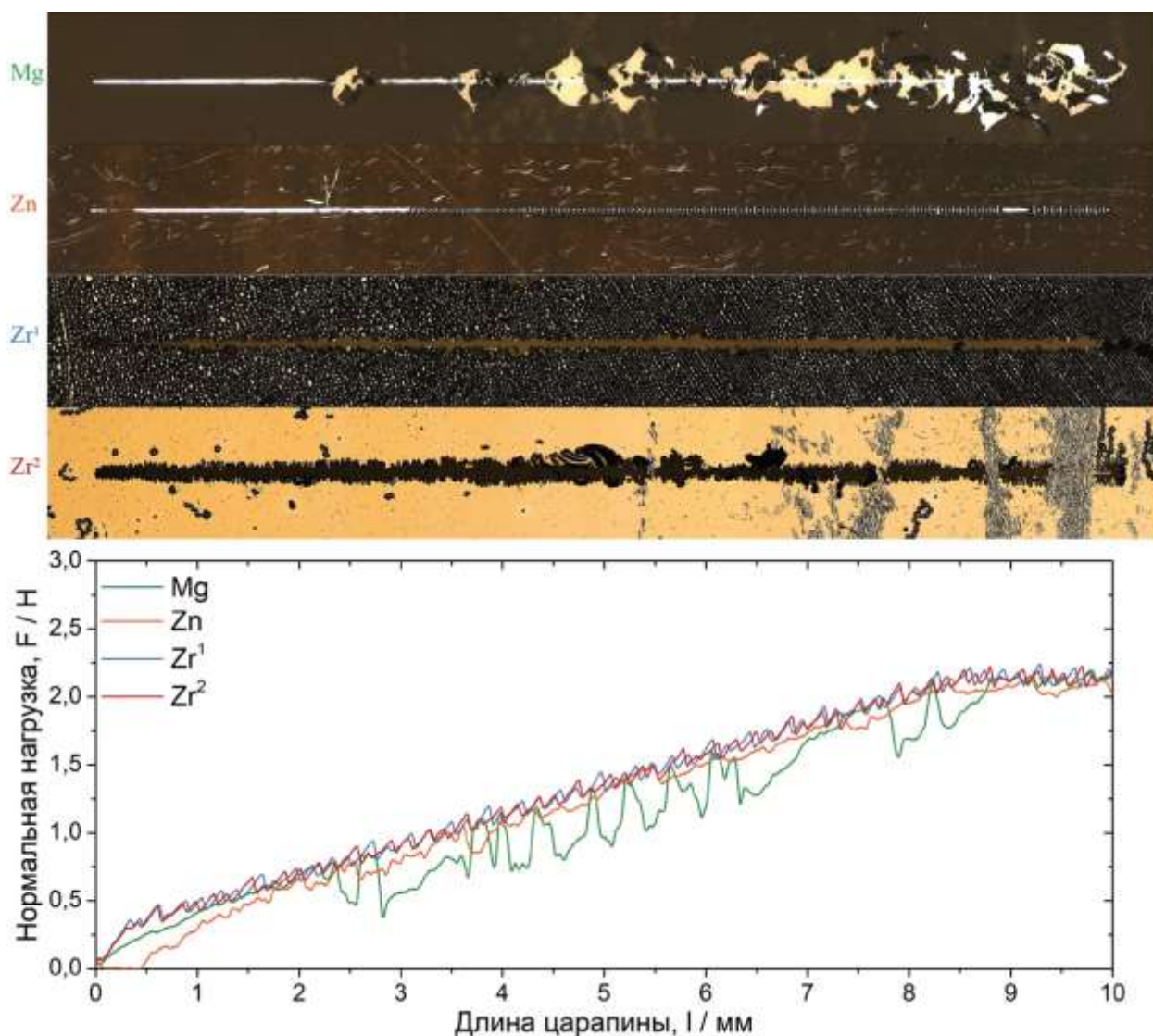


Рис. 1. Типичные царапины, полученные после скретч-тестирования образцов, покрытых технически чистым Mg, химически чистым Zn и цирконием марки Э110, а также диаграммы вдавливания индентора

Скретч-тестирование образца, покрытого технически чистым магнием, показало, что полученное покрытие достаточно хрупкое и может отделяться крупными фрагментами, выкрашивание которых хорошо отслеживается как визуально, так и по падению нагрузки при царапании. Испытание цинкового покрытия показало, что оно более вязкое в отличие от магниевого, однако связь с подложкой требует дальнейшего улучшения. Скретч-тестирование образца с циркониевым покрытием не выявило значимых отличий по адгезионной стойкости по сравнению с цинковым. Однако при большем увеличении микроскопа можно было заметить части покрытия, которые были настолько прочны, что при заданной нагрузке индентор не смог их процарапать.

## Выводы

(1) Покрытие из технически чистого магния оказалось наиболее хрупким и в таком виде является малопригодным для дальнейшего применения. Однако использование для напыления магния более высокой чистоты, возможно, решит данную проблему.

(2) Покрытия из химически чистого цинка оказались более пластичным, чем магниевое, однако его применение является нежелательным, т.к. в процессе напыления существенно загрязняется вся вакуумная система, что требует значительных затрат для изменения конструкции установки с целью её защиты.

(3) Покрытия из циркония более пластичны по сравнению с чистым магнием и содержат отдельные области, которые ввиду своей исключительной твердости не царапались индентором. Данный элемент труднее всего наносить вакуумным распылением (так как он требует более высокого вакуума  $10^{-5}$  Па и выше), однако на данный момент он видится наиболее перспективным для использования, ввиду меньшего загрязнения установки при нанесении и достаточно хорошей пластичности получаемых покрытий.

## Литература

1. Merson D., Brilevsky A., Myagkikh P., Tarkova A., Prokhorikhin A., Kretov E., Frolova T., Vinogradov A. The Functional Properties of Mg–Zn–X Biodegradable Magnesium Alloys. *Materials*. 2020. 13. 544.
2. Linderov M., Vasilev E., Merson D., Markushev M., Vinogradov A. Corrosion Fatigue of Fine Grain Mg-Zn-Zr and Mg-Y-Zn Alloys // *Metals*. 2018. №8. 20.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СПЛАВЫ СИСТЕМЫ TiNi С РАЗЛИЧНЫМ РАЗМЕРОМ ЗЕРНА

А.А. Чуракова<sup>1,2</sup>, Н.Е. Толстов<sup>2</sup>, Д.В. Гундеров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа  
churakova\_a@mail.ru*

**Аннотация.** В работе рассмотрено влияние различных деформационных (РКУП, осадка), термических (многократные мартенситные превращения, отжиги) на фрактографию поверхности в сплаве Ti<sub>49,3</sub>Ni<sub>50,7</sub> с большим содержанием никеля относительно стехиометрии. Анализ показал, что наблюдается изменение характера разрушения в сплаве при уменьшении размера зерна, а дополнительное воздействие в виде многократных мартенситных превращений способствуют уменьшению размера структурных составляющих поверхности разрушения.

## Введение

Эффект памяти формы (ЭПФ) является характерным для некоторых сплавов на основе титана, железа, меди или марганца. Особое внимание к материалам с эффектом памяти формы связано с их способностью восстанавливать значительные неупругие деформации при нагревании. Наиболее известным представителем таких материалов является никелид титана. Его уникальные свойства широко используются в промышленности и медицине [1,2]. ЭПФ в никелиде титана обусловлен термоупругими мартенситными превращениями (МП) B2 – B19', происходящими в области температур, близких к комнатной температуре [1–4]. Цикл мартенситных превращений (МП) приводит к генерации дислокаций в кристаллической решетке, изменению температур мартенситных превращений и т. д. [5-9]. Однако в случае крупнозернистого TiNi увеличение плотности дислокаций происходит во время многочисленных циклов мартенситных превращений, что сопровождается небольшим изменением температур мартенситных превращений и некоторым увеличением предела текучести при механическом воздействии [10]. Дальнейшая модификация структуры позволяет уменьшить размер зерна с созданием ультрамелкозернистой или нанокристаллической структуры в результате деформации. Было проведено большое число исследований на сплавы TiNi в различных структурных состояниях, но ограниченное число работ посвящено фрактографическому анализу данных сплавов. Представляет интерес исследование деформационно-термических воздействий на характер разрушения сплава TiNi с различной исходной микроструктурой.

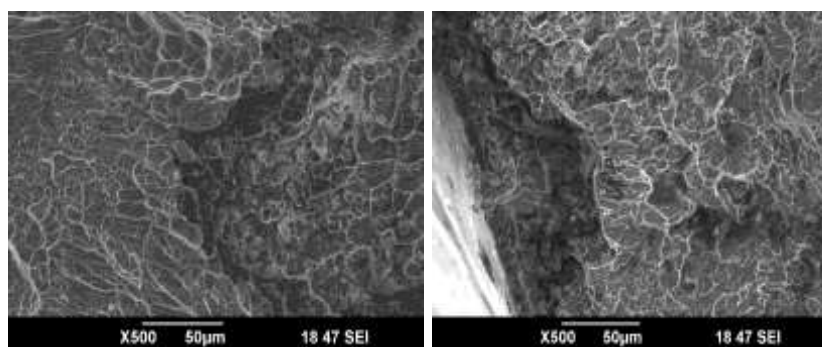
В данной работе в качестве материала для исследования был выбран бинарный сплав TiNi - сплав Ti<sub>49,3</sub>Ni<sub>50,7</sub>, который имеет основную аустенитную фазу TiNi с кристаллической решеткой B2 типа CSCl. Закалка сплава TiNi представляет собой выдержку при температуре 800 °С в течение часа в печи Nabertherm с последующим быстрым охлаждением в воде. Деформацию методом равноканального углового прессования осуществляли на гидравлическом прессе ДБ2632 с оснасткой конструкции УГАТУ в изотермическом режиме. В качестве режима для формирования УМЗ структуры был выбран следующий: маршрут В<sub>с</sub>, температура деформации 450 °С, угол пересечения каналов (φ) составил 120°, количество проходов равно 8. осадка проводилась на гидравлическом прессе ПА2634 в ЦКП Нанотех УГАТУ. Осадка проводилась на 30% при комнатной температуре. Термоциклирование или многократные мартенситные превращения сплава TiNi с различной микроструктурой представлял собой охлаждение образцов до температуры жидкого азота -196 °С и нагрев до температуры 150 °С, для данных материалов этот режим обеспечивает протекание мартенситных превращений. Количество термоциклов «нагрев - охлаждение» составляло от 0 до 100. Время выдержки составило t=8 мин для обеспечения полного нагрева/охлаждения образцов. Для исследования были взяты образцы следующих состояний – n=0, 20, 50, 100



циклов термоциклирования. Микроструктурные исследования проводили на растровом микроскопе JEM 6390.

### Фрактография изломов в КЗ и УМЗ состоянии сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$

После механических испытаний на растяжение был проведен фрактографический анализ изломов. Микрорельеф изломов образца после закалки в крупнозернистом состоянии характерен для квазихрупкого разрушения (Рисунок 1, а). Излом со слегка изогнутыми поверхностями или фасетками образуется за счет слияния отдельных трещин. На всей области разрушения при большем увеличении отчетливо заметны ямки отрыва и микропоры. Средний размер ямок равен  $12 \pm 1$  мкм. Участки квазискола часто смешиваются с ямками отрыва при вязком разрушении. В состоянии после термоциклирования наблюдается неоднородный характер излома, на РЭМ фотографии отмечается разделение на две зоны микрорельефа – вязкого и квазихрупкого разрушений (Рисунок 1, б). Характерной особенностью вязкого разрушения является медленное развитие трещин и высокая энергоемкость, а так же большое количество ямок на рельефе. Средний размер ямок равен  $11 \pm 1$  мкм. Согласно растровой электронной микроскопии, после РКУП по макрогеометрии поверхности излома, характер разрушения неоднородный (Рисунок 1, в). По большей площади образца преобладают мелкие чашеподобные микропустоты, которые называются ямками, что характерно для вязкого излома. Средний размер ямок составляет  $7 \pm 1$  мкм. Так же в некоторых частях поверхности видны элементы хрупкого разрушения. В образце с УМЗ структурой после термоциклирования микрорельеф изломов характерен для вязкого типа разрушения (Рисунок 1, г). Характерной особенностью данного разрушения является медленное развитие трещин и высокая энергоемкость. Вязкий излом имеет большую волокнистость. Он состоит из относительно плоской центральной части излома, а по краям присутствуют губы среза. Образованные таким образом поверхности излома содержат многочисленные углубления (ямки). Средний размер ямок равен  $9 \pm 1$  мкм, ямки имеют, в основном, равноосную форму. Микрорельеф изломов образца после равноканального углового прессования и последующей осадки делится на две зоны (Рисунок 1, д). Одна зона в центре излома имеет ровный рельеф с равноосными ямками по всей площади. Вторая зона занимает периферию излома и состоит из гребней отрыва, покрытая мелкими ямками. Средний размер ямок равен  $7 \pm 1$  мкм. Данный микрорельеф характерен для вязкого разрушения. Микрорельеф изломов образца после равноканального углового прессования и последующей осадкой и термоциклированием ( $n=100$ ) характерен для вязкого разрушения. Излому присущ неоднородный излом (Рисунок 1, е). Так же как и у предыдущих образцов под большим увеличением видны равноосные ямки. Средний размер ямок равен  $5 \pm 1$  мкм.



а

б

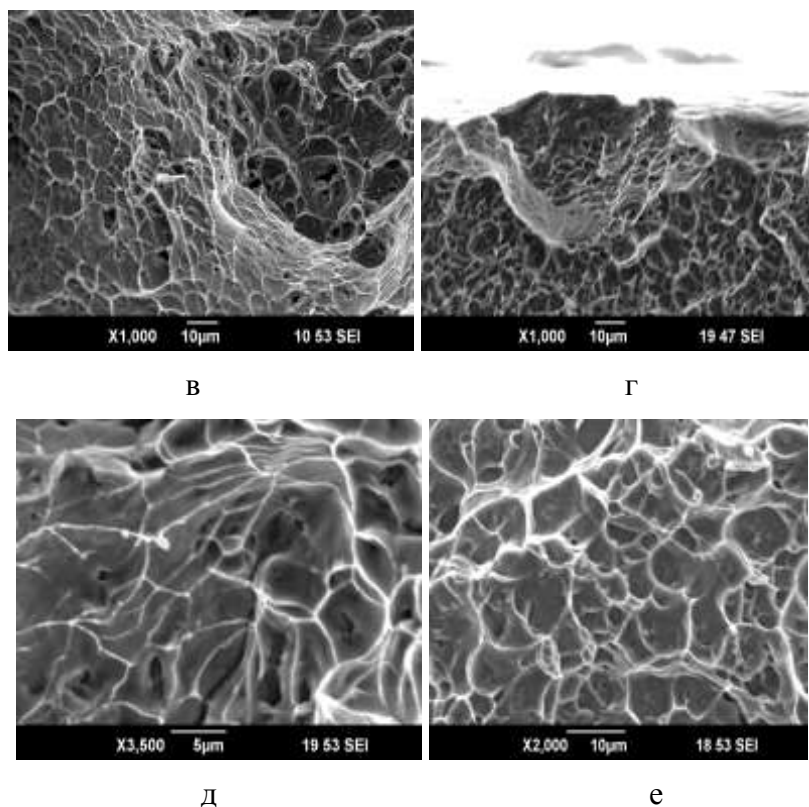


Рис. 1. Микрорельеф изломов  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  после закалки (а), закалки и термоциклирования ( $n=100$ ) (б), после РКУП (в), после РКУП и ТЦ ( $n=100$ ) (г), после РКУП и осадки (д), после РКУП, осадки и ТЦ ( $n=100$ ) (е)

### Заключение

Анализ фрактографии показывает, что в КЗ состоянии для изломов характерен квазихрупкий вид разрушения, который сочетает хрупко-вязкое разрушение и имеет вытянутую форму ямок. В сплаве  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$  в УМЗ состоянии преобладает вязкое разрушение со ступенчатым видом изломов, большим количеством структурных дефектов. Дополнительная осадка как операция по измельчению зерна существенно не меняет характера разрушения образцов. Термоциклирование незначительно влияет на вид разрушения, уменьшая средний размер ямок на 10 – 15%.

### Литература

1. Khachin, V.N.; Pushin, V.G.; Kondratyev, V.V. Titanium Nickelide: Structure and Properties; Nauka: Moscow, Russia, 1992. p. 161.
2. Brailovski, V.; Prokoshkin, S.; Terriault, P.; Trochu, F. Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling, Applications; Ecole de technologie supérieure (ETS): Montréal, QC, Canada, 2003. p. 851.
3. Otsuka, K.; Wayman, C.M. Shape Memory Materials; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1999. p. 284.
4. Gunther, V.E.; Dambaev, G.C.; Sysolyatin, P.G.; Pyushenov, V.N. Medical Materials and Implants with Shape Memory; TSU: Tomsk, Russia, 1998. p. 487.
5. Журавлев, В.Н. Сплавы с термомеханической памятью формы и их применение в медицине. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 148 с.
6. Э.И. Эстрин, Д.Л. Дьяконов, М.А. Либман, М.Э. Подурец, А.А. Томчук, А.О. Черетаева, *Материаловедение*, **4**. 2015. С. 19–22.
7. А.А. Шматов, *Материаловедение*, **12**. 2014. С. 20–28.
8. S. Belyaev, N. Resnina, A. Sibirev, *J. of Alloys and Comp.*, **542**. 2012. С. 37–42.
9. S. Belyaev, N. Resnina, R. Zhuravlev, *J. of Alloys and Comp.*, **577**. 2013. С. 232–236.
10. А.А. Churakova, D.V. Gunderov, *Acta Metall. Sinica (English Lett.)*, **28**. 2015. С.1230–1237.

# ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Al_2Au$

**Е.Г. Волкова, А.Ю. Волков**

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

**Аннотация.** Показана возможность получения покрытия на основе  $Al_2Au$  из нанопорошка этого интерметаллида. Исследованы особенности структуры исходного порошка и полученного покрытия. Установлено, что покрытие после напыления находится в аморфном состоянии. Отжиг покрытия при  $500^\circ C$  в течение 15 мин вызывает начальные стадии кристаллизации. В отожженном покрытии фиксируется сохранившаяся аморфная структура и зерна размером 30-100 нм интерметаллидной  $Al_2Au$  фазы. Измерена отражательная способность отожженного покрытия.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Давление» АААА-А18-118020190104-3, «Структура» АААА-А18-118020190116-6.

## Введение

Поиск высокопроизводительных методов получения различных интерметаллидов представляет как научный, так и практический интерес. К примеру, интерметаллид  $Al_2Au$  нашел применение в ювелирной промышленности, он используется как покрытие в виде спектрально-селективных оптических фильтров, как прекурсор и т.д. [1]. Однако, получение этого интерметаллида традиционными методами весьма затруднительно из-за очень узкого концентрационного интервала и высокой температуры плавления ( $1060^\circ C$ ).

Ранее нами был разработан способ получения тонкодисперсного порошка интерметаллида  $Al_2Au$  методом механосинтеза (МС) в шаровых мельницах [2]. Мы показали, что использование МС позволяет синтезировать высокочистый порошок интерметаллида  $Al_2Au$  с размером кристаллитов 25 нм [3].

Значительный интерес также представляют покрытия на основе интерметаллида  $Al_2Au$ , которые могут использоваться как спектрально селективные оптические фильтры, электроды, прекурсоры и т.д. [1]. Покрытия на основе  $Al_2Au$  в основном получают методом магнетронного послойного распыления алюминия и золота в вакууме. Образование фаз в таком материале зависит от толщины слоев Au и Al. Очевидно, что такая технология требует подбора условий получения покрытия требуемого состава. Дополнительные сложности вызывает наличие окисной пленки на поверхности алюминия, что затрудняет попадание в нужный состав и привносит в композицию частицы  $Al_2O_3$ .

## Материал и методика эксперимента

Методом механосинтеза в шаровых мельницах получен интерметаллид  $Al_2Au$ , способ получения тонкодисперсного порошка интерметаллида  $Al_2Au$  подробно изложен в работах [2, 3]. Напыление золото-алюминиевого покрытия проводилось на поверхность кварцевого стекла методом испарения в вакууме компакта, спрессованного из интерметаллидного порошка. Структура такого компакта на разных стадиях обработки была подробно рассмотрена нами ранее в работе [3]. Толщина полученных покрытий составляла 1 мкм. Отжиги образцов проводились в атмосфере He при температуре  $500^\circ C$  в течение 15 мин.

Изучение структуры порошка и покрытий осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200СХ (далее – ПЭМ-исследование). Аттестация микроструктуры проводилась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Philips SEM 515. Рентгеноструктурный анализ осуществляли на дифрактометре DMAX 2200 фирмы Rigaku. Использовался метод непрерывной съемки со скоростью  $4^\circ/\text{мин}$ . Излучение  $CuK_\alpha$  было монохроматизировано графитовым монокристаллом.

Оптические свойства отожженного покрытия исследовались поляриметрическим методом, который основан на анализе параметров эллиптичности света, отраженного от зеркальной поверхности образца.

## Экспериментальные результаты

На рис. 1а показаны результаты рентгеноструктурного анализа синтезированного порошка  $\text{Al}_2\text{Au}$ . На дифрактограмме присутствуют все основные пики  $\text{Al}_2\text{Au}$  фазы, также имеются слабые пики, соответствующие Al. Проведенная оценка показала, что размер кристаллитов составляет  $25.2 \pm 1.6$  нм, величина микронапряжений  $0.29 \pm 0.02$ . На рис. 1б показано РЭМ изображение синтезированного порошка  $\text{Al}_2\text{Au}$ . Частицы размером от 300 нм до 3 мкм выглядят однотипно, имеют острые края и произвольную форму. Элементный анализ порошка показал хорошее совпадение с составом интерметаллида  $\text{Al}_2\text{Au}$ . На рис. 1в показаны результаты электронно микроскопического исследования of  $\text{Al}_2\text{Au}$  порошка. Формируются нано- и микрокристаллиты интерметаллида. Табличное значение параметра решетки интерметаллида  $\text{Al}_2\text{Au}$ :  $a_{\text{таб}} = 5.9988$  Å. В результате эксперимента мы получили значение параметра решетки порошка интерметаллида  $\text{Al}_2\text{Au}$ ,  $a_{\text{экс}} = 6.0047 \pm 0.0014$  Å. Произошло увеличение параметра решетки, что связано с внедрением в структуру атомов Fe. Элементный анализ, проведенный с использованием РЭМ, зафиксировал в полученном порошке  $\text{Al}_2\text{Au}$  присутствие следов Fe, Cr и Ni. Этот результат говорит о том, что мелкий и твердый порошок интерметаллида является хорошим абразивом, который активно воздействовал на поверхность гарнитуры мельницы в процессе помола.

Как и все интерметаллические соединения, полученный интерметаллид  $\text{Al}_2\text{Au}$  очень хрупкий. В литературе описаны способы увеличения пластичности интерметаллида  $\text{Al}_2\text{Au}$  за счет введения различных легирующих элементов (Si, Mg, Cu, Zn, Mn, Pt, Pd и др.) [1]. Если третий элемент не будет реагировать с интерметаллидом в ходе МС, то он может стать пластифицирующей добавкой. К тому же подобные добавки могут увеличить проводимость материала, что весьма важно для некоторых областей практического применения. Поэтому дальнейшие исследования будут сосредоточены на получении порошка интерметаллида с добавкой Cu.

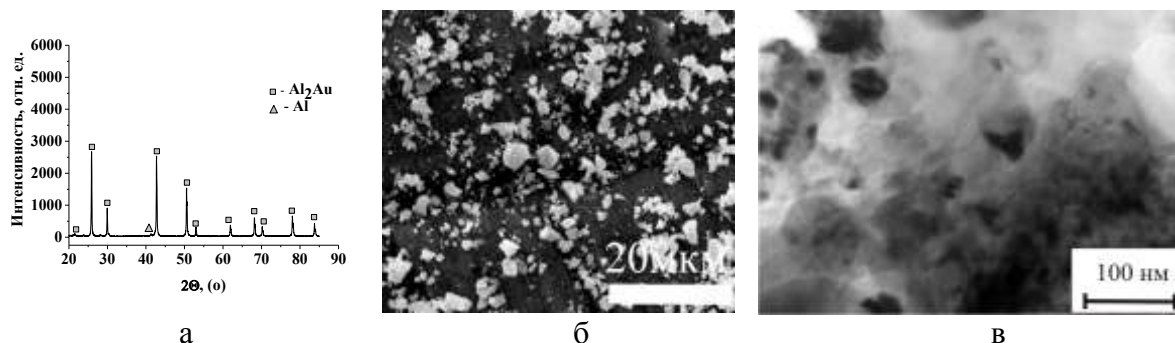


Рис. 1. а – результаты рентгеноструктурного анализа порошка  $\text{Al}_2\text{Au} + \text{Cu}$ , б - РЭМ изображение структуры порошка, в – ПЭМ изображение тонкой структуры

На рис. 2 показаны данные для пленочного образца интерметаллида  $\text{Al}_2\text{Au}$ . В исходном после напыления состоянии пленка имеет цвет близкий к серому, после отжига  $500^\circ\text{C}$ , 15 мин цвет пленки становится пурпурным. Рентгенофазовый анализ образца после отжига рис. 2а выявил преимущественное наличие в нем интерметаллида  $\text{Al}_2\text{Au}$ . Кроме того, зафиксировано присутствие небольшого количества интерметаллидной фазы  $\text{AlAu}$ . Оценка, проведенная по уширению рентгеновских пиков, показала, что размер областей когерентного рассеяния равен:  $110 \pm 1$  нм, а величина микронапряжений составляет:  $0.27 \pm 0.01$  % . Электронно-микроскопическое исследование напыленной пленки показало, что после напыления, без дополнительных отжигов, пленка находится в аморфном состоянии. Это хорошо объясняет серый цвет напыленной неотожженной пленки.

На рис.2б показана структура отожженной  $500^\circ\text{C}$ , 15 мин пленки. В результате отжига в пленке идут процессы кристаллизации и формируются зерна интерметаллида, видно, что в

пленке не завершены процессы кристаллизации. Часть участков остается в аморфном состоянии.

На рис. 2в представлены результаты измерений оптических характеристик соединения после отжига в течение 15 минут при температуре 500°C. Отчетливо выраженный минимум в отражательной способности  $R(E)$  соответствует избирательному поглощению света в видимой области спектра (желтый и зеленый цвет). При этом значения  $R$  в областях красного, а также синего и фиолетового диапазонов остаются высокими, что, в комплексе, обеспечивает характерный пурпурный цвет данного соединения. Отметим, что положение данного минимума на шкале соответствует значениям, полученным в работе [4] при исследовании спектра отражения пленочного образца  $Al_2Au$ .

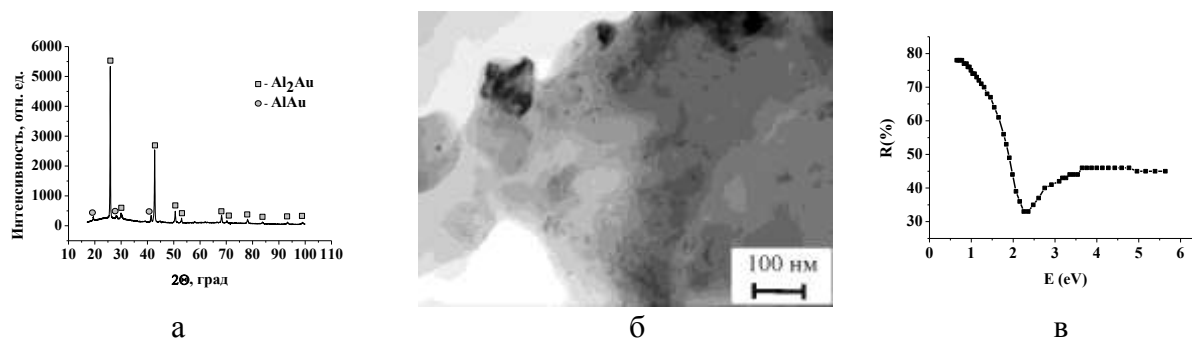


Рис. 2. а – результаты рентгеноструктурного анализа порошка пленки  $Al_2Au$  после отжига 500°C, 15 мин, б - ПЭМ изображение структуры покрытия, в – зависимость отражательной способности  $R$  (%) от энергии  $E$  (eV)

### Заключение

В результате механосинтеза в течении 4 ч получен порошок  $Al_2Au$ . Средний размер областей когерентного рассеяния 25 нм. В результате размол параметр решетки порошка  $Al_2Au$  увеличивается по сравнению с табличным значением, зафиксировано присутствие следов Fe, Cr и Ni.

Проведено исследование структуры и оптических свойств покрытия, полученного путем напыления на стекло компакта из спрессованного порошка интерметаллида  $Al_2Au$ . Показано, что апробированный нами метод приводит к результатам, близким к опубликованным в литературе. На первом этапе, после напыления компакта из спрессованного порошка интерметаллида  $Al_2Au$  формируется покрытие серого цвета с аморфной структурой. После отжига в атмосфере He при температуре 500°C в течение 15 мин цвет покрытия меняется на пурпурный. Значения  $R$  в областях красного, а также синего и фиолетового диапазонов остаются высокими, что, в комплексе, обеспечивает характерный пурпурный цвет данного соединения. Как показали проведенные ПЭМ-исследования, отожженное покрытие имеет чрезвычайно разнородную структуру.

### Литература

1. S. Supansomboon, A. Maaroo, M.B. Cortie // Gold Bulletin. 2008. V. 41. № 4. P. 296-304.
2. А.Ю. Волков и др. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 5. С. 528-534.
3. Е.Г. Волкова, А.Ю. Волков, Б.Д. Антонов // ФММ. 2018. Т. 119. № 7. С. 693-702.
4. Furrer, M. Seita, R. Spolenak // Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 2874-2883.

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ Ti-Al-Si ПРИ НАГРЕВЕ

**Ж.Б. Сагдолдина<sup>1</sup>, Б.К. Рахадиллов<sup>1,2</sup>, Р.С. Кожанова<sup>2</sup>, А. Маулит<sup>1</sup>, А.Б. Кенесбеков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Восточно-Казахстанский университет имени С.Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Казахстан*

<sup>2</sup>*Товарищество с ограниченной ответственностью «PlasmaScience», г. Усть-Каменогорск, Казахстан  
rakhadilovb@mail.ru*

**Аннотация.** В данной работе были изучены особенности фазовых превращений в системе Ti-Al-Si, полученной применением методов магнетронного напыления и ионной имплантации. Образцы системы Ti-Al-Si были получены различными способами: нанесением Al пленки на поверхности Ti подложки с последующим облучением ионами Si<sup>+</sup>; нанесением Al пленки на поверхности сплава на основе алюминиды AlTi с последующим облучением ионами Si<sup>+</sup>; облучением ионами Si<sup>+</sup> поверхности Ti подложки с последующим нанесением Al пленки. Установлено, что ионное облучение увеличивает подвижность атомов решетки и способствует к уменьшению микронапряжений.

Работа выполнена при поддержке гранта МОН РК №BR05236748

### Введение

Известно, что исследования по созданию новых материалов из сплавов или композиционных покрытий на основе интерметаллических соединений являются перспективным направлением в области материаловедения [1,2]. Наиболее интересными являются сплавы на основе интерметаллида TiAl( $\gamma$ ), которые сохраняют упорядоченную структуру вплоть до температуры плавления (~1450 °C) и имеют низкую плотность благодаря высокому содержанию алюминия (3,8 г/см<sup>3</sup>). Однако некоторые свойства сплава TiAl( $\gamma$ ) требуют улучшения, например недостаточная пластичность при температурах ниже 700 °C ( $\delta=0,5\%$ ), неудовлетворительная жаростойкость при температурах более 650 °C [3,4]. Для увеличения жаростойкости сплавов часто используются методы поверхностной модификации образца, например, диффузионное обогащение приповерхностных слоев сплава алюминием [5,6]; модификация поверхности сплава ионной имплантацией элементами Al, Si, Nb, Mo, W [7]. В настоящее время термическая стабильность имплантированных систем остается ключевой при внедрении этой технологии для упрочнения изделий, работающих при повышенных температурах. В связи с этим, в данной работе были изучены особенности фазовых превращений в системе Ti-Al-Si, полученной применением методов магнетронного напыления и ионной имплантации.

### Материалы и методы исследования

В работе была рассмотрена система Ti-Al-Si, полученная различными способами: а) нанесением Al пленки на поверхности Ti подложки с последующим облучением ионами Si<sup>+</sup> (Ti+Al+Si<sup>+</sup>); б) нанесением Al пленки на поверхности сплава на основе алюминиды AlTi с последующим облучением ионами Si<sup>+</sup> (AlTi+Al+Si<sup>+</sup>); в) облучением ионами Si<sup>+</sup> поверхности Ti подложки с последующим нанесением Al пленки (Ti +Si<sup>+</sup>+Al). Нанесение покрытий из алюминия чистотой 99.9999 % толщиной 500 нм на образцы из титана и сплава на основе алюминиды AlTi осуществлялось методом магнетронного напыления. Напыление проводилось в вакууме 10<sup>-6</sup> Па. Температура подложки при напылении не превышала 100 °C. Имплантация проводилась на ускорителе Tandemtron ионами Si с энергией 1 МэВ, и дозой 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup>. Энергия облучения подбиралась из расчета среднего пробега ионов, чтобы произвести перемешивание Al пленки с подложкой. Образцы последовательно отжигали в вакууме 10<sup>-4</sup> Па в интервале температур 600-700°C с последующим охлаждением с печью. Исследование фазового состава и кристаллической структуры образцов осуществляли методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-6 в CuK $\alpha$ -излучении.

## Результаты исследования и их обсуждение

На рисунке 1 приведены дифрактограммы образцов после отжига при 600°C и 700°C. Видно, что при нагреве алюминидные фазы на поверхности титана и сплава на основе алюминида AlTi образуются последовательно в соответствии с равновесной диаграммой состояния Ti-Al (Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>2</sub>Ti, AlTi и Ti<sub>9</sub>Al<sub>23</sub>) в результате реакций между подложкой и покрытием. При повышении температуры отжига до 700 °C происходит реакция взаимодействия Al и Ti с образованием Al<sub>2</sub>Ti и приводит к растворению фаз Ti<sub>9</sub>Al<sub>23</sub>. При этом, после отжига при 700 °C на образце «Ti-Al-Si<sup>+</sup>» линий фаз Al<sub>3</sub>Ti отсутствует. На образце «AlTi+Al+Si<sup>+</sup>» после отжига при 600 °C отсутствует Ti<sub>9</sub>Al<sub>23</sub> фаза, а после отжига при 700 °C наблюдается рост интенсивности AlTi фазы. В системе «TiAl-Al-Si<sup>+</sup>» в результате высокой растворимости Al в Ti реакция взаимодействия с фазообразованием происходит быстрее, этому свидетельствует отсутствие линий Al.

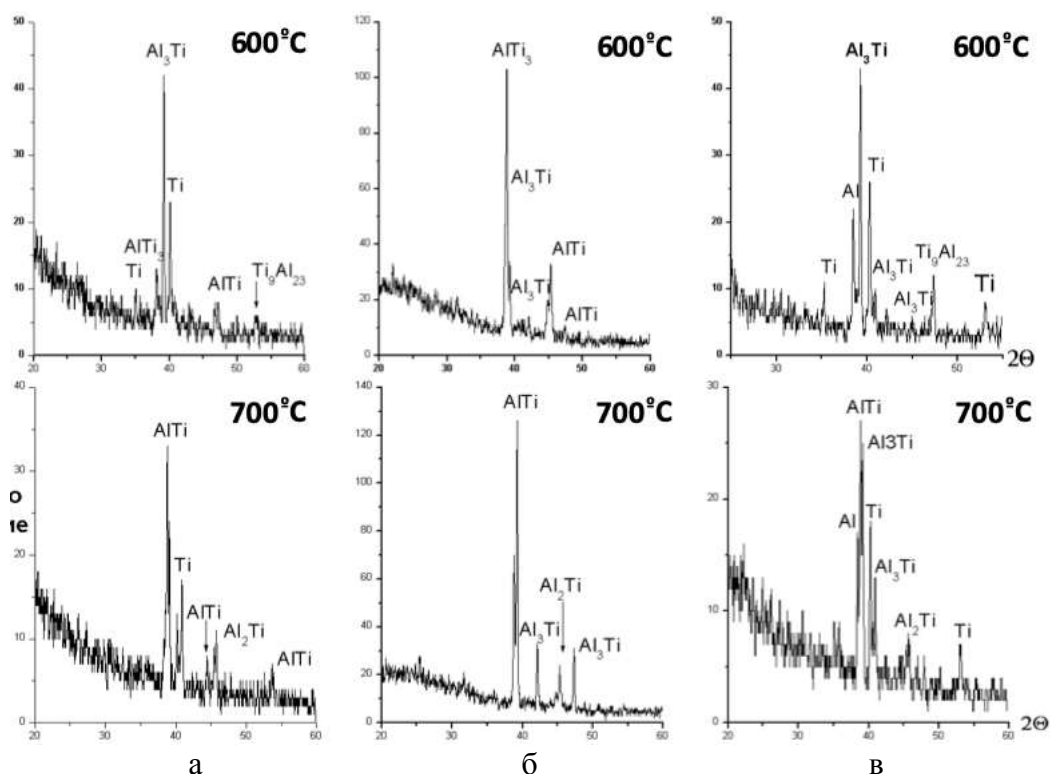


Рис. 2. Дифрактограммы образцов Ti+Al+Si<sup>+</sup> (а), AlTi+Al+Si<sup>+</sup> (б), Ti +Si<sup>+</sup>+Al (в) после отжига 600°C и 700°C

На рентгенограммах после отжига 600°C и 700°C наблюдается изменения интенсивности дифракционных линий в зависимости от способа получения системы Ti-Al-Si. Физическое объяснение к этому проявлению можно сформулировать таким образом. Формирование фазово-структурного состояния имплантированных слоев связано с процессами прохождения каскадов атом - атомных соударений, вызванных облучением внутренних деформацией, изменением структуры с образованием многочисленных дефектов и т.д. На дифракционных картинах, такие эффекты приводят к смещению или уширению рентгеновских линий, которые отражаются на их интенсивности. Например, после отжига 600 °C наблюдается рост интенсивности рентгеновских линий на всех системах данного исследования, а после отжига 700 °C этот закономерность нарушается. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что после отжига 600 °C на облученных системах микронапряжения несколько уменьшается. С уменьшением микронапряжений увеличивается средний эффективный размер кристаллитов, который несет прямой вклад на рост интенсивности дифракционных линий. Ниже в таблице 1 представлены расчеты

размеров кристаллитов и микроискажений решетки по интегральной ширине дифракционных максимумов после отжига 600 °С и 700 °С по отражениям Al<sub>3</sub>Ti [103] и AlTi [111] соответственно. Из этого можно предположить, что ионное облучение увеличивает подвижность атомов решетки и способствует к уменьшению микронапряжений.

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа после отжига при 600 °С и 700 °С

Наименование образца	Размер кристаллитов, D (А)		Микронапряжение, ε	
	после отжига при 600 °С (по плоскости Al <sub>3</sub> Ti [103])	после отжига при 700 °С (по плоскости AlTi [111])	после отжига при 600 °С (по плоскости Al <sub>3</sub> Ti [103])	после отжига при 700 °С (по плоскости AlTi [111])
Ti-Al-Si+	911	422	0,00064	0,00289
AlTi-Al-Si+	260	288	0,00115	0,00462
Ti-Si+-Al	579	107	0,00110	0,00305

### Заключение

Определено, что после отжига 600 °С и 700 °С наблюдается изменения фазового и интенсивности дифракционных линий в зависимости от способа получения системы Ti-Al-Si. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что после отжига 600 °С на облученных системах микронапряжения несколько уменьшается. С уменьшением микронапряжений увеличивается средний эффективный размер кристаллитов, который несет прямой вклад на рост интенсивности дифракционных линий. Установлено, что ионное облучение увеличивает подвижность атомов решетки и способствует к уменьшению микронапряжений.

### Литература

1. Yamaguchi M., Inui H. and Ito K. High-temperature structural intermetallics //Acta mater. Vol. 48. 2000. P. 307-322.
2. Skakov, M.K., Sagdoldina, Zh.B., Stepanova, O.A., Rakhadilov, B.K. Investigation of formation the Ti - Al intermetallic compounds on the surface of TiAl(γ) alloy // Tsvetnye Metally, 2017, - P.54-59.
3. Stolo N.S., Liu C.T., Deevi S.C. Emerging applications of intermetallics // Intermetallics Vol. 8. 2000. P. 1313-1320.
4. Nuria Cinca, Carlos Roberto Camello Lima, Jose Maria Guilemany. An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings //J. Mater. Res. Technol. Vol. 2(1). 2013. P. 75-86.
5. Деменов А.О., Ганеев А.А., Деменов О.Б., Кулаков Б.А. Выбор легирующих элементов для сплавов на основе алюминиды титана //Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия» Т. 13. № 1. 2013. С. 95-102.
6. Masao Miyake, Seiya Tajikara, Tetsuji Hirato. Fabrication of TiAl<sub>3</sub> coating on TiAl-based alloy by Al electrodeposition from dimethylsulfone bath and subsequent annealing //Surface & Coatings Technology Vol. 205. 2011. P.5141–5146.
7. Goral M., Swadzba L., Moskal G., Jarczyk G., Aguilar J. Diffusion aluminide coatings for TiAl intermetallic turbine blades //Intermetallics Vol.19. 2011. P. 744-747.



# СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА, СОДЕРЖАЩЕГО ТОПОЛОГИЧЕСКИ ПЛОТНОУПАКОВАННЫЕ ФАЗЫ

Ш.Х. Мухтаров<sup>1</sup>, А.А. Ганеев<sup>1</sup>, Р.В. Шахов<sup>1</sup>, В.М. Имаев<sup>1</sup>,  
А.В. Логунов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*ПАО «ОДК-Сатурн», Рыбинск*  
shamilm@imsp.ru

**Аннотация.** Для высоколегированного поликристаллического никелевого сплава с повышенным содержанием Со и W предложена термомеханическая обработка (ТМО), преобразующая крупнозернистую литую дендритную структуру в однородную мелкозернистую. Как в исходном литом состоянии, так и после ТМО в структуре сплава кроме матричной фазы, упрочняющей  $\gamma'$ -фазы и карбидов присутствовали топологически плотноупакованные (ТПУ) фазы. Показано, что образованию и росту пластин ТПУ фаз способствовал высокотемпературный отжиг. После ТМО пластинчатые ТПУ фазы становились более округлыми и выстраивались в направлении течения материала. Сплав в мелкозернистом состоянии показал сверхпластические свойства при 1100-1150°C.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-08-00997.

## Введение

При создании новых никелевых сплавов для перспективных газотурбинных двигателей, способных работать при высоких температурах и повышенных нагрузках, увеличивают содержание  $\gamma'$ -образующих элементов (Al, Ti, Nb, Ta) до предельных значений и легирование элементами замещения, эффективно упрочняющими твердый  $\gamma$  раствор [1]. При длительной эксплуатации таких высоколегированных сплавов, в основном монокристаллических или изготовленных направленной кристаллизацией [2-4], а также легирование сплава выше предельных значений [5] может приводить к образованию неблагоприятных интерметаллидных топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз [6, 7]. Данные о деформируемости никелевых сплавов, содержащих ТПУ фазы, в литературе практически отсутствуют. В настоящей работе представлены результаты исследований микроструктуры и сверхпластических свойств высоколегированного никелевого сплава в мелкозернистом состоянии, содержащего ТПУ фазы.

## Материал и методики

Для исследования был взят высоколегированный сплав с повышенным содержанием Со и W. Номинальный химический состав сплава: Ni-47(Cr,Co,W,Al,Ta,Hf)-0,2(C,B) (вес. %). Энергодисперсионный анализ подтвердил номинальный состав сплава. Содержание  $\gamma'$ -фазы в сплаве составляло около 65 об.%. Условия термомеханической обработки (ТМО) для этого сплава ранее были определены в работе [5]. Оптимальные условия ТМО:  $T=1100-1150^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon}\sim 10^{-2}-10^{-4}\text{ c}^{-1}$ ,  $e\geq 1,2$ . В данной работе ТМО включала в себя две стадии: 1) деформацию сжатием при  $1150^\circ\text{C}$  ( $\dot{\epsilon}\approx 5\times 10^{-4}\text{ c}^{-1}$ ,  $e\approx 1,1$ ); 2) деформацию сжатием в том же направлении при  $1100^\circ\text{C}$  ( $\dot{\epsilon}\approx 5\times 10^{-4}\text{ c}^{-1}$ ,  $e\approx 0,9$ ). ТМО предшествовала гомогенизационная обработка с медленным охлаждением. Микроструктурные исследования были выполнены с использованием сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) в режиме BSE или SE. EBSD-анализ был проведен с шагом сканирования 0,1 мкм. Химический состав ТПУ фаз определяли с помощью энергодисперсионного анализа. Из мелкозернистой заготовки, полученной после ТМО, на электроискровом станке были вырезаны плоские образцы на растяжение с размерами рабочей части  $10\times 3\times 2\text{ мм}^3$ . Поверхности образцов перед испытаниями были механически тонко отшлифованы. ТМО и испытания на растяжение проводили на воздухе при температурах  $T=1075-1150^\circ\text{C}$  с начальной скоростью деформации  $\dot{\epsilon}\approx 5\times 10^{-4}\text{ c}^{-1}$ . Коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения  $m$  определяли методом переключения скоростей.

## Результаты и обсуждение

Изучение микроструктуры сплава до ТМО показало, что в сплаве кроме  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазы содержатся карбиды (округлые светлые частицы) и ТПУ фазы (округлые и пластинчатые светлые частицы), равномерно распределенные в объеме материала (рис. 1а). Ввиду незначительного количества углерода в сплаве объемная доля карбидов была около 1-2%, в то время как объемная доля ТПУ фаз составила около 7%. Обнаружено, что образованию и росту пластин ТПУ фаз способствовал высокотемпературный отжиг. Исследования химического состава интерметаллидных ТПУ фаз показали повышенное содержание в них W, Ta и Hf. После первой стадии ТМО в сплаве в результате динамической рекристаллизации формируется мелкозернистая структура со средним размером  $\gamma$ -зерен  $d_{\gamma} \approx 5$  мкм (рис. 1б) [5]. Первичная  $\gamma'$ -фаза, не растворившаяся при температуре 1150°C, занимала около 20 об.%, ее размер составлял 1-2 мкм (рис. 1б). Дисперсные когерентные частицы вторичной  $\gamma'$ -фазы размером 0,2-0,3 мкм выделились в объеме  $\gamma$ -зерен при охлаждении после ТМО [5]. Пластинки ТПУ фаз частично превратились в округлые выделения, выстраивающиеся в направлении течения материала. После второй стадии ТМО размер, объемная доля и распределение  $\gamma'$ -фазы, карбидов и ТПУ фаз заметно не изменились, но в результате повторного развития динамической рекристаллизации уменьшился размер рекристаллизованных  $\gamma$ -зерен (рис. 1в). Видно, что размер части  $\gamma$ -зерен сохранился около 5 мкм, полученный после первой стадии ТМО, а часть  $\gamma$  зерен измельчилась. Средний размер дополнительно измельченных  $\gamma$ -зерен составил  $d_{\gamma} \approx 2$  мкм.

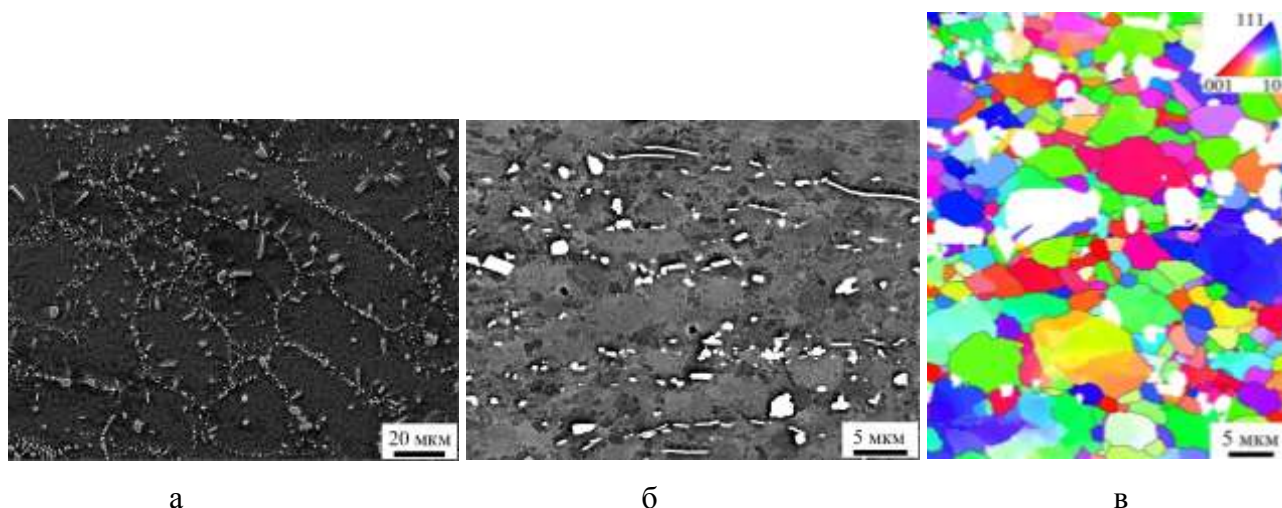


Рис. 1. Микроструктура (а, б) и ориентационная EBSD-карта (в), полученные для сплава Ni-47(Cr,Co,W,Al,Ta,Hf)-0,2(C,V): (а) перед ТМО (SE), (б) после первой стадии ТМО (BSE), (в) после второй стадии ТМО

Испытания на растяжение образцов с мелкозернистой структурой, полученной после двухстадийной ТМО, показали, что в диапазоне температур 1100-1150°C и начальной скорости деформации  $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  сплав проявляет признаки сверхпластичности. Были достигнуты высокие относительные удлинения ( $\delta = 300-400\%$ ), низкие напряжения течения ( $\sigma_T = 10-20$  МПа) и повышенные значения коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения ( $m > 0,3$ ). Изучение микроструктуры рабочей части образца, растянутого при  $T = 1100^\circ\text{C}$ , показало, что средний размер  $\gamma$ -зерен увеличился до  $d_{\gamma} \approx 7$  мкм (рис. 2а). Рост  $\gamma$ -зерен произошел в результате развития зернограницного проскальзывания, что является характерным для сверхпластической деформации металлических материалов. Размер первичной  $\gamma'$ -фазы после сверхпластической деформации остался прежним и не превышал 2 мкм (рис. 2б). Дисперсная  $\gamma'$ -фаза выделилась при охлаждении от температуры деформации. Выделения карбидов и ТПУ фаз располагались строчечно параллельно оси растяжения образца. Длина сохранившихся пластинчатых выделений ТПУ фаз после

сверхпластической деформации уменьшилась и не превышала 15 мкм. В процессе сверхпластической деформации, таким образом, происходило выстраивание в строчки и некоторое дробление ТПУ фаз. При сверхпластической деформации происходило образование и рост пор. Тем не менее, наличие мелкозернистой структуры позволило значительно повысить технологическую пластичность сплава, который, несмотря на высокое содержание ТПУ фаз, показал сверхпластические свойства при температурах на 30-80°C ниже температуры полного растворения  $\gamma'$ -фазы.

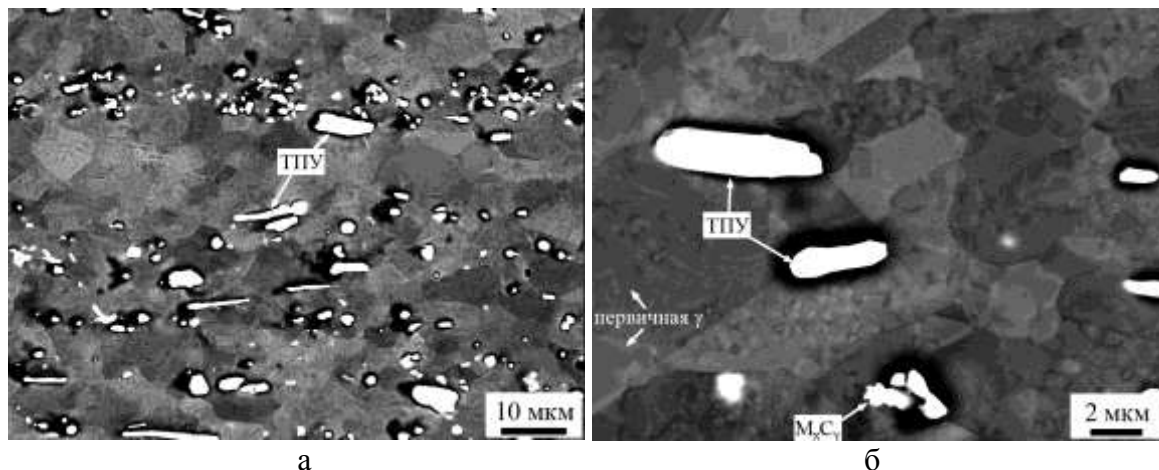


Рис. 2. Микроструктура рабочей части образца сплава Ni-47(Cr,Co,W,Al,Ta,Hf)-0,2(C,B) после испытания на растяжение при  $T=1100^{\circ}\text{C}$  ( $\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ) (РЭМ, BSE)

### Заключение

Для высоколегированного никелевого сплава Ni-47(Cr,Co,W,Al,Ta,Hf)-0,2(C,B) с высоким содержанием  $\gamma'$ -фазы и ТПУ фаз показано, что наличие мелкозернистой структуры значительно повышает его деформируемость при температурах на 30-80°C ниже температуры полного растворения  $\gamma'$  фазы. При температурах 1100-1150°C сплав демонстрировал сверхпластические свойства: высокие относительные удлинения ( $\delta=300-400\%$ ), низкие напряжения течения ( $\sigma_{\tau}=10-20 \text{ МПа}$ ) и повышенные значения коэффициента скоростной чувствительности ( $m>0,3$ ).

### Литература

1. А.В. Логунов. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск: ООО «Издательский дом Газотурбинные технологии», 2017. 854 с.
2. C.M.F. Rae, M.S.A. Karunaratne, C.J. Small, R.W. Broomfield, C.N. Jonesand, R.C. Reed // *Superalloys 2000*. 2000. P. 767-776.
3. F. Pyczak, S. Neumeier, M. Göken // *Materials Science and Engineering A*. 2010. V. 527. P. 7939-7943.
4. K. Matuszewski, R. Rettig, H. Matysiak, Z. Peng, I. Povstugar, P. Choi, J. Müller, D. Raabe, E. Spiecker, K.J. Kurzydowski, R.F. Singer // *Acta Materialia*. 2015. V. 95. P. 274-283.
5. R.V. Shakhov, A.A. Ganeev, Sh.Kh. Mukhtarov, A.V. Logunov // *Letters on Materials*. 2018. 8 (4). P. 494-498.
6. T. Sugui, W. Minggang, L. Tang, Q. Benjiang, X. Jun // *Materials Science and Engineering A*. 2010. V. 527. P. 5444-5451.
7. R. Darolia, D.F. Lahrman, R.D. Field // *Superalloys 1988*. 1988. P. 255-264.

# МОДЕЛИ И ПАРАМЕТРЫ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ РЕШЕТОК КОССЕРА С ХИРАЛЬНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

А. А. Васильев<sup>1</sup>, И.С. Павлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственный университет, Тверь

<sup>2</sup> Институт проблем машиностроения РАН, Нижний Новгород

alvasiliev@yandex.ru

**Аннотация.** В статье развивается структурный подход к построению моделей решеток Коссера с хиральной микроструктурой. Введен вариант феноменологического потенциала соединения узлов (частиц) решетки. Найдены параметры такого потенциала для частных случаев сложных соединений частиц конечного размера и составных балочных соединений. На основе потенциала построены дискретная и длинноволновая хиральная континуальная модели. Получено выражение макропараметров, в частности коэффициента Пуассона, через параметры феноменологического потенциала. Для рассмотренных хиральных гексагональных решеток построением потенциала найдена зависимость макропараметров от параметров микроструктуры.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 19-08-00965-а, 18-29-10073-мк.

## Введение

Разработка моделей и исследование особых свойств хиральных решеток вызывают значительный интерес. В частности, разрабатываются феноменологические теории, модели конкретных структур, изучаются ауксетические свойства решеток для задач статики, свойство фильтра частот в задачах динамики [1-4].

В разработке теории и моделей обобщенной механики можно выделить два подхода: феноменологический и структурный. Феноменологический подход достаточно общий, но он требует теоретического обоснования корректности, изучения пределов изменения параметров, а также экспериментальных исследований для практического применения. Структурный подход менее общий, однако исторически он сыграл ключевую роль в оценке, развитии и применении различных моделей и теорий обобщенной механики. Одним из достоинств структурных моделей является то, что они позволяют установить связь обобщенных макропараметров структур с микроструктурными параметрами. В частности, это может быть важно при проектировании материалов с заданными свойствами.

Статья обобщает и развивает некоторые результаты статьи [5], в которой изучались ауксетические свойства частного случая хиральных гексагональных решеток, составленных из частиц конечного размера, а также работ [6-8], в которых структурный подход применялся для нехиральных решеток.

## Модель сложного соединения частиц конечного размера

Рассматриваем сложное соединение частиц со связями пружинного типа. На Рис. 1а представлены фрагменты частиц, указаны жесткости соединений  $e_k$ . Жесткости диагональных соединений частиц могут быть одинаковы:  $e_2 = e_3$ . В этом случае имеем симметричное соединение и решетку с нехиральной микроструктурой. Если жесткости

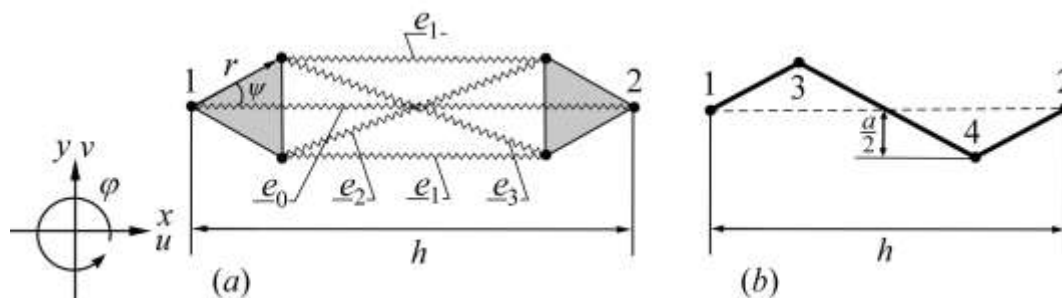


Рис. 1. Сложное соединение частиц конечного размера (а). Составное балочное соединение (б)

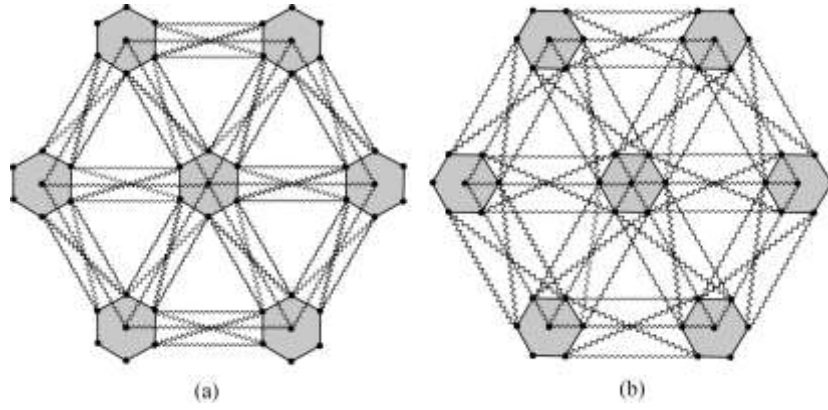


Рис. 2. Два типа симметричных гексагональных ячеек, составленных из частиц конечного размера

различны, т.е.  $e_2 \neq e_3$ , имеем решетку с хиральной микроструктурой.

Потенциальная энергия пружин пропорциональна квадрату относительного удлинения  $P_i = e_i \varepsilon_i^2 / 2$ ,  $\varepsilon_i = (L_i - L_{0,i}) / L_{0,i}$ , где  $L_i$  и  $L_{0,i}$  длины соединений до и после деформации. Для построения линейных моделей линеаризуем удлинения  $\Delta L = L_i - L_{0,i}$  относительно малых смещений  $u$ ,  $v$  и вращений  $\varphi$ .

Потенциал сложного соединения получаем суммированием потенциалов 5 пружин

$$P = \frac{1}{2} K_{11} \Delta u^2 + \frac{1}{2} K_{22} \gamma^2 + \frac{1}{2} K_{33} \Delta \varphi^2 + K_{12} \gamma \Delta u, \quad (1)$$

где использованы обозначения

$$\Delta u = u_2 - u_1, \quad \gamma = v_2 - v_1 - h(\varphi_2 + \varphi_1) / 2, \quad \Delta \varphi = \varphi_2 - \varphi_1.$$

Коэффициенты  $K_{ij}$  имеют вид

$$\begin{aligned} K_{11} &= E_0 + 2E_1 + (b/d)^2 (E_2 + E_3), \quad K_{22} = (a/d)^2 (E_2 + E_3), \\ K_{33} &= E_1 a^2 / 2, \quad K_{12} = (ab/d^2) (E_2 - E_3), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $a = 2r \sin(\psi)$ ,  $b = h - 2r \cos(\psi)$ ,  $d = \sqrt{a^2 + b^2}$ ,  $E_i = e_i / L_{0,i}^2$ .

Потенциал (1) с коэффициентами (2) можно использовать для построения моделей двух типов гексагональных решеток (Рис. 2). Углы  $\psi$  равны  $\pi/6$  и  $\pi/3$  для ячеек, показанных на Рис 2а и Рис 2б соответственно. Пример ячейки хиральной решетки, у которой  $E_2 \neq E_3$ ,  $E_3 = 0$ ,  $E_1 = 0$ , представлен на Рис. 3а.

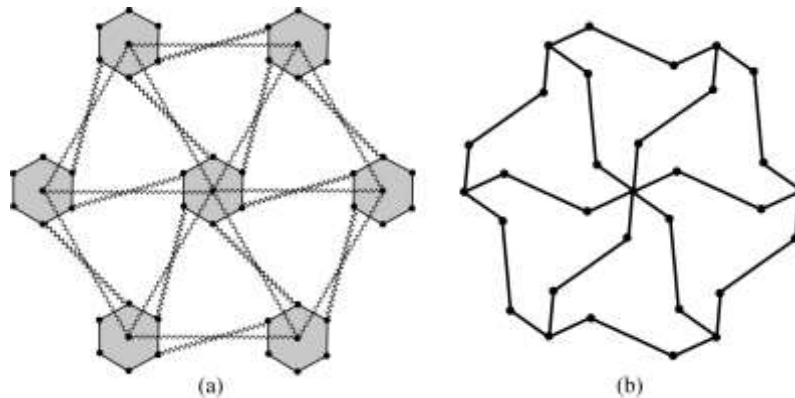


Рис. 3. Хиральная гексагональная ячейка, состоящая из частиц конечного размера, (а) и хиральная ячейка с составными балочными соединениями (б)

### Модель составного балочного соединения

Рассмотрим балочное соединение, составленное из трех балок (Рис. 1b). Если  $a = 0$ , имеем простое балочное соединение и обычную балочную гексагональную решетку. Если же  $a \neq 0$ , то балочное соединение составное, оно используется для построения решеток с хиральной микроструктурой.

Потенциал соединения строим исключением степеней свободы внутренних узлов 3 и 4. Найдя матрицу жесткости, получим потенциал составного соединения:

$P = \frac{1}{2} \bar{U}_{1,2}^t [C_{21} - C_{22} C_{12}^{-1} C_{11}] \bar{U}_{1,2}$ , где  $\bar{U}_{1,2} = [u_1, v_1, \varphi_1, u_2, v_2, \varphi_2]$ . Он приводится к виду (1) с коэффициентами  $K_{ij}$

$$K_{11} = 4 \left[ 48a^2 J + Ah^2 (h^2 + 4a^2) \right] k, \quad K_{22} = 4 \left[ 12h^2 J + Aa^2 (h^2 + 4a^2) \right] k,$$

$$K_{33} = J / \sqrt{h^2 + 4a^2}, \quad K_{12} = -6ahA (h^2 + 4a^2) k,$$

$$k = E \frac{48JA \sqrt{h^2 + 4a^2}}{7h^2 a^2 (h^2 + 4a^2)^2 A^2 + 192(h^4 + 4a^4)(h^2 + 4a^2)AJ + 9216a^2 h^2 J^2}.$$

### Континуальная модель и макропараметры решетки

Модели решеток строим на основе потенциала (1). Используя разложение в ряд Тейлора с учетом производных второго порядка, получаем длинноволновые континуальные уравнения.

Сравнивая уравнения эти с уравнениями микрополярной теории

$$(\lambda + 2\mu)(u_{xx} + v_{yy}) + (\mu + \alpha)(u_{yy} - v_{xy}) + 2\alpha\varphi_y - A(2u_{xy} - v_{xx} + v_{yy} + 2\varphi_x) = 0,$$

$$(\lambda + 2\mu)(u_{xy} + v_{yy}) + (\mu + \alpha)(v_{xx} - u_{xy}) - 2\alpha\varphi_x + A(u_{xx} - u_{yy} + 2v_{xy} - 2\varphi_y) = 0,$$

$$4B(\varphi_{xx} + \varphi_{yy}) - 2\alpha(u_y - v_x + 2\varphi) + 2A(u_x + v_y) = 0$$

находим связь параметров этих уравнений и потом выражаем микрополярные параметры через параметры потенциала (1):

$$\lambda = \frac{\sqrt{3}}{4}(K_{11} - K_{22}), \quad \mu = \frac{\sqrt{3}}{4}(K_{11} + K_{22}), \quad \alpha = \frac{\sqrt{3}}{2}K_{22}, \quad B = \frac{\sqrt{3}}{16}(4K_{33} - hK_{22}), \quad A = \frac{\sqrt{3}}{2}K_{12}.$$

Эти выражения позволяют найти зависимость коэффициента Пуассона от параметров потенциала соединений

$$\nu = \frac{K_{11}K_{22} - K_{22}^2 - 2K_{12}^2}{3K_{11}K_{22} + K_{22}^2 - 2K_{12}^2}.$$

Учет в разложениях производных более высокого порядка позволяет строить уравнения высокоградиентной микрополярной теории и выразить параметры этой модели через микроструктурные коэффициенты потенциала (1).

### Литература

- [1] A. Spadoni A, M. Ruzzene // J. Mech. Phys. Solids. 2012. № 60(1). P. 156.
- [2] X.N. Liu, G.L. Huang, G. K. Hu // J. Mech. Phys. Solids. 2012. № 60. P. 1907.
- [3] C.W. Smith, J.N. Grima, K.E. Evans // Acta mater. 2000. № 48 (17). P. 4349.
- [4] A. Bacigalupo, L. Gambarotta // Int. J. Solids Struct. 2016. № 83. P. 126.
- [5] A.A. Vasiliev, I.S. Pavlov // Phys. Status Solidi B. 2020. № 257. 1900389.
- [6] A.I. Potapov, I.S. Pavlov, S.A. Lisina // J. Sound Vibration. 2009. № 322 (3). P. 564.
- [7] I.S. Pavlov, A.A. Vasiliev, A.V. Porubov // J. Sound Vibration. 2016. №. 384. P. 163.
- [8] V.I. Erofeev, I.S. Pavlov, N.V. Leontiev // Composites: Mechanics, Computations, Applications. 2013. № 4 (4). P. 239.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХЗВУКОВЫХ N-КРАУДИОНОВ В ГЦК МЕТАЛЛАХ

Баязитов А.М.<sup>1</sup>, Корзникова Е.А.<sup>2</sup> Дмитриев С.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа*

<sup>2</sup> *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
elena.a.korznikova@gmail.com

**Аннотация.** Краудионы, то есть межузельные атомы, расположенные в плотноупакованных рядах, играют важную роль в релаксационных процессах, протекающих в металлах и сплавах при интенсивных внешних воздействиях, эффективно перенося массу и энергию. Сравнительно недавно было обнаружено, что длина пробега 2-краудиона в чистых металлах может достигать значений, которые в 3 раза больше чем длина пробега 1-краудиона, имеющего ту же начальную скорость. Полученные результаты говорят о более высокой эффективности 2-краудионов в массопереносе в кристаллических структурах исследуемых металлов. В дальнейших работах предполагается изучить возможность запуска 2-краудионов путем бомбардировки поверхности кристалла биатомными молекулами.

Работа выполнена при поддержке гранта Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-815.2020.2.

## Введение

Многие физические процессы такие как пластическая деформация, термическая обработка, облучение и др., ответственны за перенос массы по точечным дефектам. Междоузельные атомы имеют более высокую энергию и, следовательно, их концентрация при тепловом равновесии намного меньше, чем вакансий, но их роль в значительной степени возрастает в неравновесных процессах. Краудионом называют атом, помещенный в плотноупакованном ряду кристаллической решётки кристалла, т.е. по сути это частный случай междоузельного атома [1–3]. Одной из проблем изучения движения сверхзвуковых краудионов в металлах и упорядоченных сплавах методом молекулярной динамики является поиск начальных условий, приводящих к их инициации. Было установлено, что один межузельный атом может двигаться со сверхзвуковой скоростью вдоль плотноупакованного атомного ряда двумя различными способами, либо в виде 1-краудиона, либо в виде 2-краудиона. Различие состоит в том, что в первом случае с большой скоростью движется один атом, а во втором – два атома. Следующим важным вопросом является установление диапазона скоростей атомов, при котором осуществляется устойчивая динамика сверхзвуковых краудионов. При слишком маленькой начальной скорости атомов сверхзвуковой краудион не будет иницирован, поскольку межузельный атом не сможет преодолеть потенциальный барьер для перехода в соседнее межузельное положение. При слишком большой начальной скорости атомов будет нарушено условие самофокусирующегося распространения межузельного атома. Помимо указанных выше задач имеются и проблемы визуализации и анализа полученных численных результатов. Краудионы делятся на дозвуковые и сверхзвуковые в зависимости от скорости с которой они движутся. В данной работе исследуются сверхзвуковые краудионы в кристаллической структуре Ni,Al,Cu.

## Молекулярно-динамическая модель

В данной работе рассматриваются ГЦК решётки Ni,Al,Cu с параметрами решётки  $a_{Ni} = 3,524 \text{ \AA}$ ,  $a_{Al} = 4,050 \text{ \AA}$ ,  $a_{Cu} = 3,615 \text{ \AA}$  соответственно и межатомным расстоянием  $d = a/\sqrt{2}$ . Оси  $x$  и  $y$  ориентированы вдоль плотноупакованных направлений  $\{1\ 1\ 0\}$  и  $\{\bar{1}\ 1\ 0\}$ , а ось  $z$  ориентирована вдоль направления  $\{0\ 0\ 1\}$ . По оси  $y$  было введено малое возмущение порядка  $10^{-5}$  степени. Ось  $x$  направлена вдоль плотноупакованного атомного ряда;  $d$  - межатомное расстояние или диаметр атома (Рисунок 1 а). Атомы в одном плотноупакованном ряду (красные) пронумерованы индексом  $N$ . Количество ячеек для Ni, Al и Cu по оси  $x$  задано равным 30, по оси  $y$  - 4 и по оси  $z$  - 2 ячейкам. Общее количество атомов составляет 1920.

Изучались только сверхзвуковые краудионы, при этом любое возмущение, создаваемое краудионом, оставалось в определенном конусе позади него (Рисунок 1 б). Использовались периодические граничные условия. Тепловые колебания не вводились, т. е. моделирование проводилось при температуре 0°К. Начальные скорости всех остальных атомов и начальные смещения всех атомов в вычислительной ячейке равны нулю. Таким образом, полная энергия системы равна кинетической энергии возбужденных атомов в нулевой момент времени:

$$T_0 = \frac{NMV_x^2}{2} \quad (1)$$

Вклад от малой поперечной компоненты начальной скорости не учитывается. Следует напомнить, что в моделях масса атома Ni = 58,6934 а.е.м., масса атома Al = 26,9815386 а.е.м., масса атома Cu = 63,546 а.е.м. При моделировании использовался программный пакет LAMMPS с использованием многочастичных межатомных потенциалов [1-3].

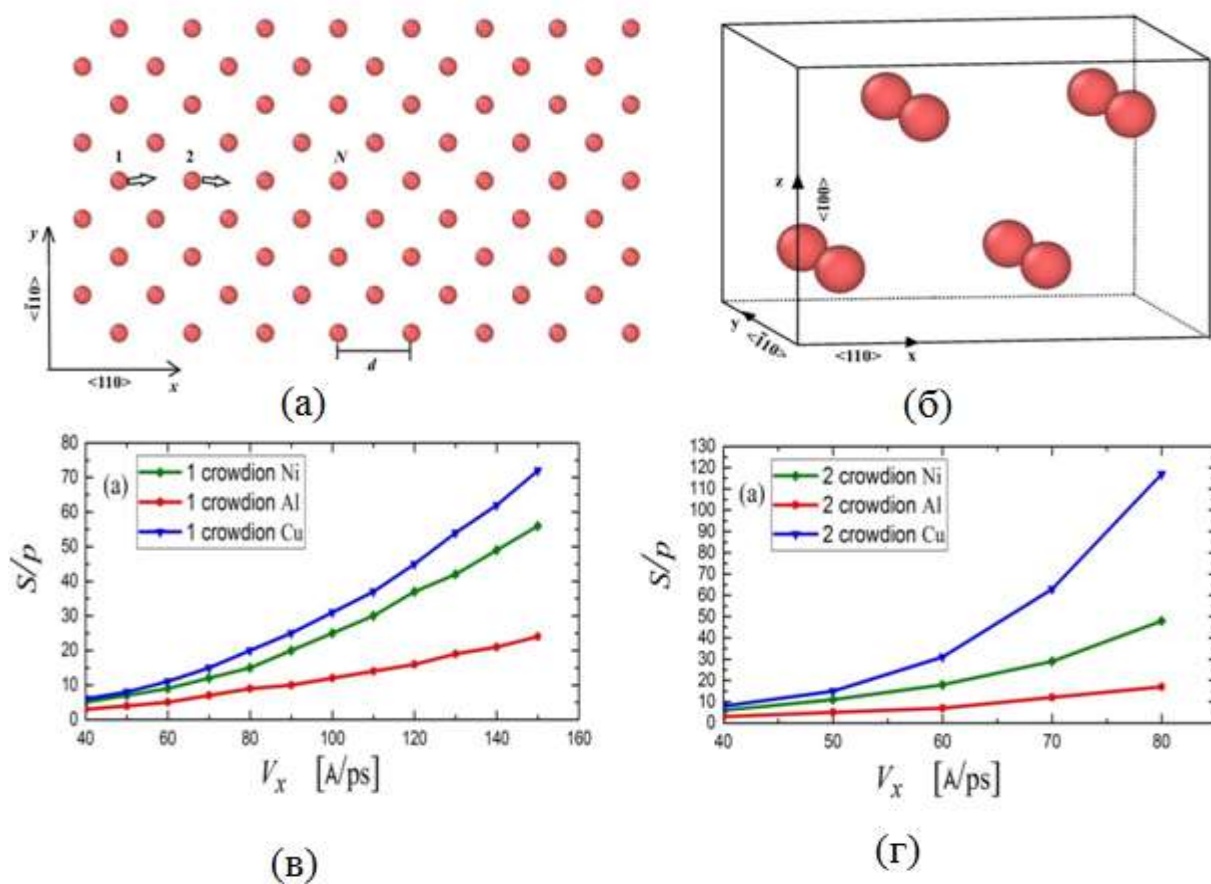


Рисунок 1. (а) Атомы чистого металла, занимающие узлы ГЦК решётки, в проекции на плоскость  $xu$ , где оси декартовой системы координат  $x, u$  и  $z$  направлены вдоль кристаллографических направлений  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle -110 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$ , (б) трансляционная ячейка для чистого металла. Оси  $x$  и  $u$  ориентированы вдоль плотноупакованных направлений  $\{110\}$  и  $\{\bar{1}10\}$ , а ось  $z$  ориентирована вдоль направления  $\{001\}$ . Зависимость дальности пробега 1-краудиона (в) и 2 краудиона (г) от  $x$ -компоненты начальной скорости атомов для Ni, Al, Cu.

### Результаты моделирования

При молекулярно-динамическом моделировании 1- и 2- краудионов в ГЦК решётках Ni, Al и Cu получены данные, с помощью которых были построены зависимости длины пробега от начальной скорости краудионов и начальной кинетической энергии. На рисунке 1 в-г показаны зависимости длины пробега 1- и 2-краудиона в трех исследованных металлах от начальной скорости атома. Можно отметить, что как для 1-краудионов, так и для



2-краудионов наибольшая длина пробега наблюдается в Cu, а наименьшая в Al. Исходя из результатов, можно сделать выводы, что для 1-краудиона при низких значениях энергий длины пробега достаточно близки, особенно это заметно на примере Ni и Al. На больших значениях энергии заметно, что более стабильными являются 1-краудионы, запущенные в Ni и Cu. Для 2-краудиона значения энергии отличаются с самого начала. Отметим, что при меньших значениях энергии 2-краудионы проходят большее расстояние, чем 1-краудион.

### **Заключение**

В результате молекулярно-динамического моделирования были получены сверхзвуковые 1- и 2- краудионы в ГЦК решётках Ni,Al,Cu, рассчитаны длины их пробегов в зависимости от начальной скорости атомов. Продемонстрировано, что длина пробега 2-краудиона больше, чем у 1-краудиона. Наибольшая длина пробега наблюдалась в меди, а наименьшая в алюминии. По результатам моделирования выявлено, что 2-краудион запускать энергетически выгодно по сравнению с 1-краудионом во всех исследуемых металлах.

### **Литература**

1. Dudarev S.L. Coherent motion of interstitial defects in a crystalline material // *Philosophical Magazine*. 2003. Vol. 83, № 31–34. P. 3577–3597.
2. Terentyev D.A., Malerba L., Hou M. Dimensionality of interstitial cluster motion in bcc-Fe // *Physical Review B*. 2007. Vol. 75, № 10.
3. Dmitriev S.V., Korznikova E.A., Chetverikov A.P. Supersonic N-crowdions in a two-dimensional Morse crystal // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. Pleiades Publishing, 2018. Vol. 126, № 3. P. 347–352.

# НАНОПОРОШКИ ДИОКСИДА ТИТАНА: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

**Н.В. Чиркунова**<sup>1,2</sup>, **М.В. Дорогов**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Университет ИТМО, Санкт-Петербург*

<sup>2</sup>*Тольяттинский государственный университет, Тольятти*  
maxim@tltsu.ru

**Аннотация.** В работе исследованы структура, фракционный состав, фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана, полученных золь-гель методом. Структура наночастиц TiO<sub>2</sub> исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракцией. Установлена зависимость фотокаталитических свойств синтезированного порошка диоксида титана при разложении метиленового синего и фенола от структуры, дисперсии и морфологии TiO<sub>2</sub>-наночастиц.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-72-10112.

## Введение

Диоксид титана в промышленных масштабах производится и используется с начала 20 века. В 1972 году в работах [1] показано фотокаталитическое разложение воды на электроде TiO<sub>2</sub> в ультрафиолетовом (УФ) свете. С тех пор исследование диоксида титана является одним из активно развивающихся направлений, что позволяет сейчас использовать его в качестве фотокатализатора реакций разложения органических загрязнителей при очистке воды и воздуха [2], в производстве литиевых аккумуляторов [3], солнечных элементов [4] и других устройств. Одним из ключевых параметров фотокаталитической активности TiO<sub>2</sub> является фазовый состав. В работах [5], [6] сообщается, что наибольшую каталитическую активность в таких процессах показывает модификация анатаз или контролируемая смесь кристаллических фаз TiO<sub>2</sub>. Также и другие параметры влияют на каталитическую активность: размер частиц, степень кристалличности и наличие развитой удельной поверхности. Наиболее эффективным размером частиц TiO<sub>2</sub> для фотокаталитических процессов в водных средах является интервал от 15 до 110 нм [7]. Таким образом, контроль фазового состава, размера частиц, морфологии вещества является важным фактором для управления свойствами конечного материала на основе диоксида титана.

## Методика получения и исследования нанопорошков диоксида титана

Получение наноразмерного порошка TiO<sub>2</sub> золь-гель методом проводится в несколько этапов. На первом этапе подготавливаются реагенты в заданном соотношении (изопророксид титана, изопропиловый спирт, дистиллированная вода в соотношении 1:10:10 по массе) и перемешиваются с помощью магнитной мешалки ПЭ-6110 с постоянной скоростью  $\omega \approx 500$  об/мин при комнатной температуре в течении 30 мин. Далее гель подвергается старению, т.е. выдержке при комнатной температуре 4 и более часов. Далее проводится сушка полученной массы при температуре 70-85 °С в течении 12 часов. На последнем этапе проводится отжиг в электропечи SNOL 8.2/1100 в воздушной среде для образования кристаллической фазы при различных температурах (450, 700, 850 °С) в течение 4 часов. Здесь и далее использовались химические реактивы фирмы Sigma-Aldrich квалификации не хуже ЧДА (AR grade).

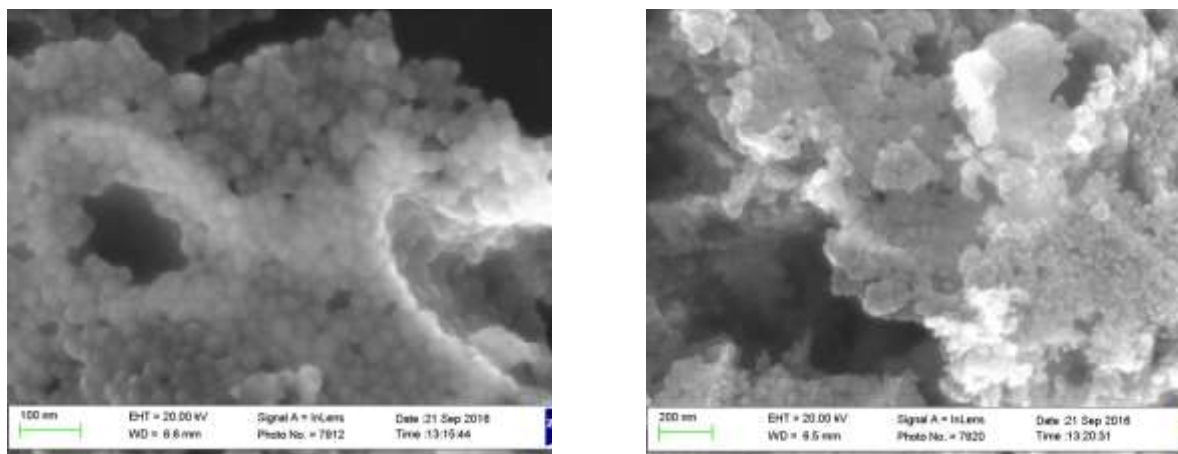
Для исследования химического состава, структуры, дисперсности и морфологии наночастиц использовано следующее оборудование: энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Shimadzu EDX-8000; сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma; лазерный анализатор Shimadzu SALD-2300; рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 7000.

Исследованы образцы диоксида титана, полученные при различных условиях золь-гель синтеза (таблица 1). Водородный показатель (рН) реакции на этапе гидролиза влияет на скорость реакции, что в свою очередь определяет дисперсию частиц по размерам.

Таблица 1 – Условия синтеза  $TiO_2$

Наименование образцов					
Параметры	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
рН	4	6	8	4	4
Температура отжига, °С	450	450	450	700	850

Одним из основных параметров активности порошкового фотокатализатора является размер частиц. Наиболее эффективны фотокатализаторы с размерами частиц, лежащими в нанометровой области. Образцы T-1, T-2, T-4 по данным сканирующей электронной микроскопии имеют размеры частиц порядка 20-60 нм, что соответствует условиям синтеза при рН от 4 до 6 и температуре отжига до 700 °С (рисунок 1).



а) б)  
Рисунок 1– СЭМ: а) образец T-1; б) образец T-2

На микрофотографиях наблюдаются агломераты наночастиц, которые легко разбиваются при диспергировании порошка в ультразвуковой ванне. Средний размер частиц в исследуемых образцах T-1, T-2, T-4 так же определен с помощью метода лазерной дифракции и составляют 20 нм, 40 нм, 38 нм соответственно, что согласуется с данными СЭМ (рисунок 1).

Результаты рентгенофазного анализа показали, что образцы T-1, T-2, T-3 находятся в структурной модификации анатаз. Образец T-4 находится в весовых соотношениях анатаз и рутил 33% и 67% соответственно. Образец T-5 находится в структурной модификации рутил.

Исследование фотокаталитической активности полученного  $TiO_2$  проводится на органических модельных загрязнителях метиленовом синем (МС) и феноле. Используется классический емкостной реактор с источником излучения в УФ диапазоне (ртутная лампа среднего давления мощностью 250 Вт с длиной волны излучения в диапазоне от 200 до 400 нм). Концентрация МС в растворе определяется с помощью спектрофотометра Промэнерголаб ПЭ-5400; фенола - на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000.

Фотокаталитическую активность проявляют образцы со средним размером порядка 100 нм, тем не менее она составляет всего 64 и 54 % разложения МС для образцов T-3 и T-5 соответственно за 3 часа фотокатализа. По результатам спектрофотометрического анализа наилучшей эффективностью обладает образец T-1 со средним размером частиц 20 нм в модификации анатаз, время полного разложения МС составляет 2 часа.

Таким образом, для дальнейшего исследования на реальных органических загрязнителях выбран фотокатализатор Т-1 со средним размером частиц 20 нм в кристаллической модификации анатаз. Исследована фотокаталитическая активность образца Т-1 при разложении фенола. При разложении фенола за счет более активной сорбции фенола на поверхности фотокатализатора реакция окисления происходила в 1,5 раза быстрее, чем на МС.

### Выводы

В результате проведенных исследований влияния рН и температуры отжига на размеры частиц и структуру отмечено, что при водородном показателе от 4 до 6 и температуре отжига до 700 °С можно получить частицы размерами от 20 до 60 нм в структурной модификации анатаз или смесь фаз анатаз-рутил. Образцы, полученные при других условиях, имеют средние размеры свыше 100 нм. При гидролизе скорость процесса зависит от показателя рН. Процесс гидролиза протекает достаточно интенсивно с быстрым образованием суспензии. В результате могут образовываться достаточно крупные агломераты. Наиболее оптимальными условиями синтеза фотокатализаторов  $\text{TiO}_2$  золь-гель методом являются водородный показатель равный 4 и температура отжига 450 °С.

Полученный наноразмерный порошок  $\text{TiO}_2$  показал достаточно высокую фотокаталитическую активность при разложении органических загрязнителей МС и фенола в ультрафиолетовом свете, а также при повторном использовании фотокатализатора.

Для эффективной работы фотокатализатора в видимой области спектра необходимо допировать  $\text{TiO}_2$  металлическими (Cu, Na) или не металлическими элементами (N, C).

### Литература

1. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972.
2. A. Houas, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 31, no. 2, pp. 145–157, May 2001.
3. N. P. Benekohal, M. J. Sussman, H. Chiu, M. Uceda, R. Gauvin, and G. P. Demopoulos, "Enabling Green Fabrication of Li-Ion Battery Electrodes by Electrophoretic Deposition: Growth of Thick Binder-Free Mesoporous  $\text{TiO}_2$ -Carbon Anode Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 11, pp. D3013–D3018, Jul. 2015.
4. T. Lindgren *et al.*, "Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 24, pp. 5709–5716, Jun. 2003.
5. D. Li *et al.*, "New synthesis of excellent visible-light  $\text{TiO}_2$ - $x\text{N}_x$  photocatalyst using a very simple method," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 9, pp. 2630–2634, Sep. 2007.
6. V. S. Smitha, K. A. Manjumol, K. V. Baiju, S. Ghosh, P. Perumal, and K. G. K. Warriar, "Sol-gel route to synthesize titania-silica nano precursors for photoactive particulates and coatings," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 54, no. 2, pp. 203–211, May 2010.
7. S. M. Gupta and M. Tripathi, "A review of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, Jun. 2011.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛ ГАЗА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ И УСТОЙЧИВОСТЬ ВИСМУТЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРВОПРИНЦИПНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.А. Кистанов<sup>1</sup>, Е.А. Корзникова<sup>1</sup>, А.Ю. Моркина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа*  
elena.a.korznikova@gmail.com

**Аннотация.** Активность в исследовании новых материалов с уменьшенной размерностью привела к появлению интереса к двумерным моноэлементным структурам, таким как однослойный фосфор, мышьяк, сурьма и висмут, известные как 2D-пикногены. В некоторых случаях эти материалы могут превзойти графен и материалы на его основе. Будучи последним элементом в группе VA, висмутен имеет значительный интерес к своим уникальным электронным и механическим свойствам и улучшенной стабильностью. Текущая работа представляет исследование химической активности и особенностей структуры висмутена при взаимодействии с окружающими его молекулами.

## Введение

Исследование низкоразмерных пикногенов, инициированных синтезом ультратонкого черного фосфора, в последнее время стало быстро развивающейся областью, раскрывающей захватывающие свойства, которая предлагает разнообразные применения в гибкой электронике, спинтронике, термоэлектрике и сенсорах. К этой группе элементов относятся азот, фосфорен, арсенен, антимонен, висмутен, перечисленные здесь в порядке возрастания атомной массы. Важным отличием между монослоями пикногенов (вещества 15 группы) и графеном является наличие щели в электронном спектре, что делает их хорошим кандидатом на основу светоизлучающих устройств. Другой важной особенностью двумерных пикногенов является широкий диапазон значений ширины запрещенной зоны, что является важным для потенциального применения в широкополосном фотоответе.

Висмутен, являющийся последним химическим элементом 15 группы с экстраординарными оптоэлектронными, каталитическими и биосовместимыми свойствами, был успешно синтезирован посредством интеркалированного кислотой отслаивания.

Важной особенностью висмутена, как и других двумерных пикногенов, является повышенная адсорбция молекул газа по сравнению с графеном из-за их изогнутой конфигурации на основе  $sp^3$ -гибридизации, что позволяет использовать их в конструкции биосенсора. Было показано, что адсорбция некоторых молекул окружающей среды приводит к изменению электронных, транспортных и оптических свойств изогнутого висмутена, в то время как нанотрубки висмутена можно использовать в качестве материала для обнаружения молекул газов  $NH_3$ ,  $NO_2$  и  $PH_3$ . Текущая работа посвящена систематическому анализу адсорбционного поведения различных молекул газа и связанных с ним модификаций тонкой структуры в исходном висмутене с помощью метода теории функционала плотности.

## Адсорбция различных молекул на поверхности $Bi$

Энергия адсорбции часто является ключевой величиной, в частности, при взаимодействии между молекулами и поверхностями материалов. Энергия адсорбции является мерой прочности связи адсорбированных атомов и молекул с поверхностью, что является очень важным критерием при исследовании химической активности материалов.

На рис. 1 представлены результаты моделирования адсорбции молекул  $H_2$ ,  $NO$  и  $NO_2$  на поверхности  $Bi$ .

**Адсорбция  $NO$ .** На рисунке показана стабильная конфигурация и график изоповерхности DCD (дифференциальная плотность заряда) для молекулы  $NO$ , адсорбированной на висмутене. Минимальное энергетическое состояние соответствует наклонной конфигурации молекулы  $NO$ , расположенной вблизи центра отверстия

шестиугольника с  $d = \sim 1.87 \text{ \AA}$ . График DCD на рисунке демонстрирует накопление электронов в адсорбированной молекуле NO и потерю электронов в атомах Bi. Анализ переноса заряда показывает, что NO действует как акцептор висмутена с переносом заряда  $0,09 e$  от поверхности к молекуле. Молекула NO имеет относительно сильное взаимодействие с висмутом с  $E_a = -0,33 \text{ эВ}$ , что сравнимо с поглощением NO на фосфорене.

**Адсорбция NO<sub>2</sub>.** Среди типичных малых молекул было предсказано, что молекула NO<sub>2</sub> из-за ее большого дипольного момента наиболее сильно взаимодействует с большинством двумерных материалов. Молекула NO<sub>2</sub> обладает гораздо более сильным взаимодействием с висмутом ( $E_a = -0,99 \text{ эВ}$ ), чем с графеном, фосфореном, антимоненом, арсененом и InSe. Молекула имеет наклонную геометрию и расположена на расстоянии  $d = \sim 1.83 \text{ \AA}$  над шестиугольным отверстием. Изоповерхностный график показывает акцепторное поведение NO<sub>2</sub> на висмутене с большим количеством электронов ( $\sim 0,25 e$ ), перенесенных с поверхности висмутена на молекулу NO<sub>2</sub>. Это можно объяснить большой разницей в значениях электроотрицательности атомов N и O по сравнению с атомами Bi.

**Адсорбция H<sub>2</sub>.** На рисунке показана конфигурация с наименьшей энергией и графики изоповерхности DCD для висмутена, адсорбировавшего H<sub>2</sub>. Молекула H<sub>2</sub>, адсорбированная на поверхности висмутена, принимает наклонную конфигурацию со связью H-H, расположенной над отверстием шестиугольника, и один из атомов H находится непосредственно над атомом Bi с  $d = 2.92 \text{ \AA}$  и  $E_a = 0,008 \text{ эВ}$ . Энергия адсорбции H<sub>2</sub> на висмутене примерно в пять раз ниже, чем для InSe, арсенена, и антимонена, и на порядок ниже, чем для графена и фосфорена. Следовательно, легкое выделение водорода является выгодной особенностью висмутена, который может быть использован для разработки новых технологий хранения водорода.

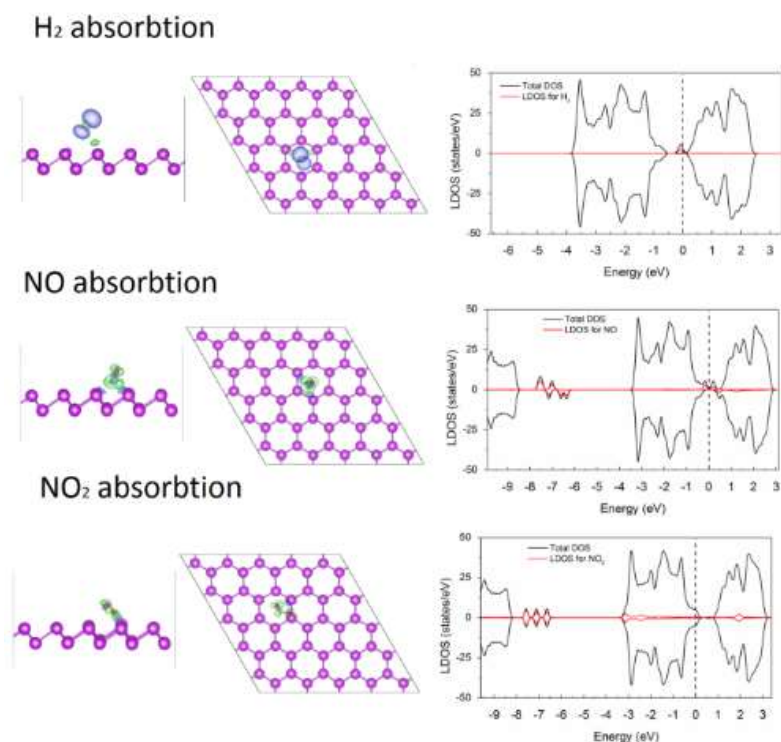


Рисунок 1 - Вид сверху и вид сбоку конфигурации с наименьшей энергией в сочетании с графиками изоповерхности DCD ( $10^{-3} \times \text{\AA}^{-3}$ ) для молекулы газа, адсорбированного висмутом. Зеленый (синий) цвет представляет накопление (истощение) электронов. правая часть рисунка представляет общее DOS висмутена (черная линия) и общее DOS (синяя пунктирная линия) и LDOS (красная линия) адсорбированного молекулой газа висмутена. Черные пунктирные линии показывают уровень Ферми. Тип поглощенной молекулы для каждого рассматриваемого случая указан на графике.

На рисунке 2 показаны конфигурации решетки висмутена деформированные в результате адсорбции молекул. Анализ эволюции длин связей и значений валентных углов позволяет сделать вывод, что изменение значения углов достигает 5 %, в то время как длина связей меняется не более чем на 0,5%. Данный факт можно объяснить тем, что аккомодационный механизм растяжения валентных связей является значительно более энергоёмким, чем взаимный разворот этих связей.

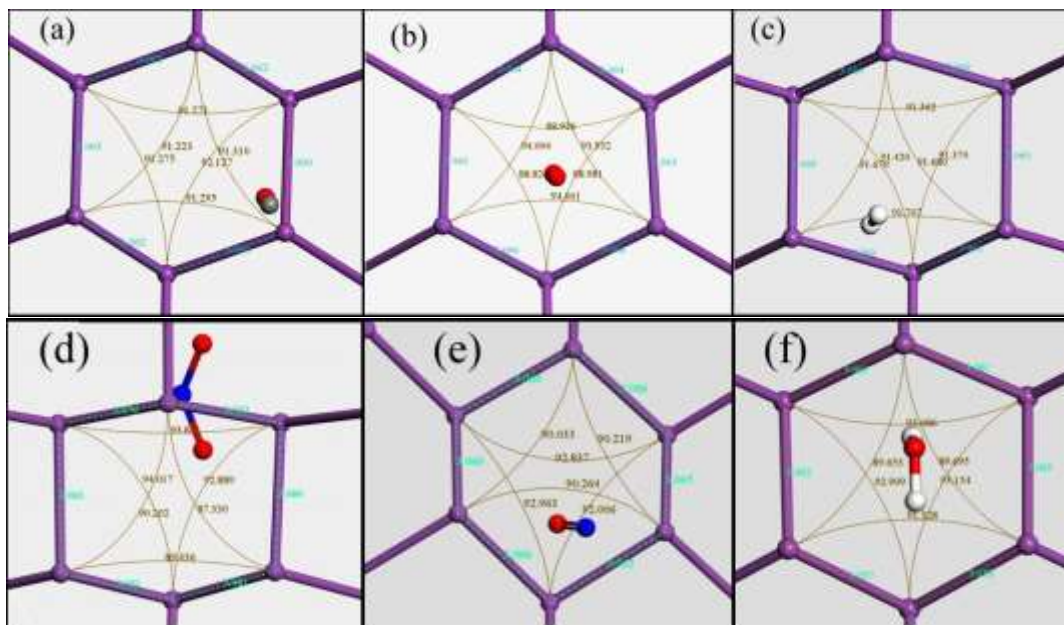


Рис. 2. Угол связи, индуцированный поглощением молекулы, и эволюция длины связи в структуре висмутена. Фиолетовый цвет обозначает атомы Bi, красный - атомы O, серый - атомы C, белый - атомы H, синий - атомы N. (a) представляет собой случай поглощения CO, (б) – O<sub>2</sub>, (с) - H<sub>2</sub>, (d) - NO<sub>2</sub>, (е) - NO, (f) - H<sub>2</sub>O.

### Заключение

Подводя итоги, можно сказать, что наиболее значительное перераспределение зарядов наблюдается в результате адсорбции молекулы NO<sub>2</sub>, что также отражается на эволюции длины связей и углов их разориентации. Было установлено, что основным механизмом аккомодации деформации, связанной с адсорбцией молекул является разворот валентных связей в силу меньшей энергоёмкости по сравнению с растяжением объединенных электронных оболочек.

### Литература

1. Geim AK, Novoselov KS. 2007 The rise of graphene. *Nature Materials* 6, 183.
2. Korznikova EA, Bachurin DV, Fomin SY, Chetverikov AP, Dmitriev SV. 2017 Instability of vibrational modes in hexagonal lattice. *The European Physical Journal B* 90, 23.
3. Barani E, Korznikova EA, Chetverikov AP, Zhou K, Dmitriev SV. 2017 Gap discrete breathers in strained boron nitride. *Physics Letters A* 381, 3553–3557. (doi:10.1016/j.physleta.2017.08.057)
4. Korznikova EA, Shcherbinin SA, Ryabov DS, Chechin GM, Ekomasov EG, Barani E, Zhou K, Dmitriev SV. 2019 Delocalized nonlinear vibrational modes in graphene: second harmonic generation and negative pressure. *physica status solidi (b)* 256, 1800061.
5. Dmitriev S, Korznikova E, Bokij D, Zhou K. 2016 Auxeticity from nonlinear vibrational modes. *Physica status solidi (b)* 253, 1310–1317.

# МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ В ТИТАНЕ ПРИ ИЗГИБЕ С ТОКОМ

О.Е. Корольков<sup>1</sup>, М.А. Пахомов<sup>2</sup>, В.В. Столяров,<sup>2</sup> А.Д. Шляпин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский политехнический университет, Москва

<sup>2</sup>Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва  
41zh1k@mail.ru

**Аннотация.** Изучено влияние электропластического эффекта (ЭПЭ) на процесс формообразования изгибом образцов нелегированного титана Grade 4. Показано, что ЭПЭ позволяет повысить деформируемость изгибом путем снижения максимального напряжения изгиба и увеличения деформации до разрушения при относительно невысоких температурах. Повышение амплитудной плотности тока сопровождается процессом двойникования.

## Введение

Электропластический эффект (ЭПЭ) – явление, характеризующееся резким снижением сопротивления металла деформированию и повышением его пластичности под влиянием электрического тока большой плотности или интенсивного электронного излучения [1]. ЭПЭ является интересным эффектом с хорошими перспективами для применения в машиностроении, в частности при обработки металлических материалов давлением. В настоящей работе исследовали влияние величины импульсного тока на деформационное поведение и микроструктуру при изгибе образцов технически чистого титана Grade 4.

В качестве материала для исследования выбран нелегированный титан Grade 4 (ASTM F 67-00) в рекристаллизованном (отожжённом) состоянии в форме пластин размером 2 x 8.5 x 70 мм<sup>3</sup>. Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе Leica DM2500 при увеличении x500. Образцы были приготовлены методом последовательной шлифовки, полировки и последующего травления в электролите, состоящем из плавиковой и азотной кислоты в соотношении 1:3. Перед изготовлением шлифов образцы упаковывали в бакелитовую смолу. Микроструктуру исследовали в месте изгиба в зонах, соответствующих растяжению, сжатию и нейтральной оси (рис. 1а).

Для испытаний на трехточечный изгиб использована оснастка, состоящая из пуансона с радиусом закругления 1 мм и углом 45° и раздвижными опорами, расстояние L между которыми было установлено в 46 мм (рис. 1б). Оснастка через текстолитовые изоляционные переходники установлена на горизонтальную испытательную машину И-5081. Скорость перемещения пуансона составляла 0,5 мм/мин.

Многоимпульсный электрический ток от генератора, пропускали вдоль и перпендикулярно к образцу (рис. 1б). Амплитудная плотность тока  $j_a$  выбрана опытным путем исходя из двух критериев - критической плотности возникновения ЭПЭ ~10-1000 А/мм<sup>2</sup> [2] и минимизации температуры нагрева (<300°С), способствующей образованию оксидной пленки. Среднеквадратичную плотность тока  $j$  рассчитывали по формуле [3]:

$$j = \frac{I_m \times \sqrt{\frac{\tau}{2T}}}{S} \quad (1)$$

где S — площадь поперечного сечения,  $I_m$  – амплитудная сила тока,  $\tau$  – длительность импульса; T – период.



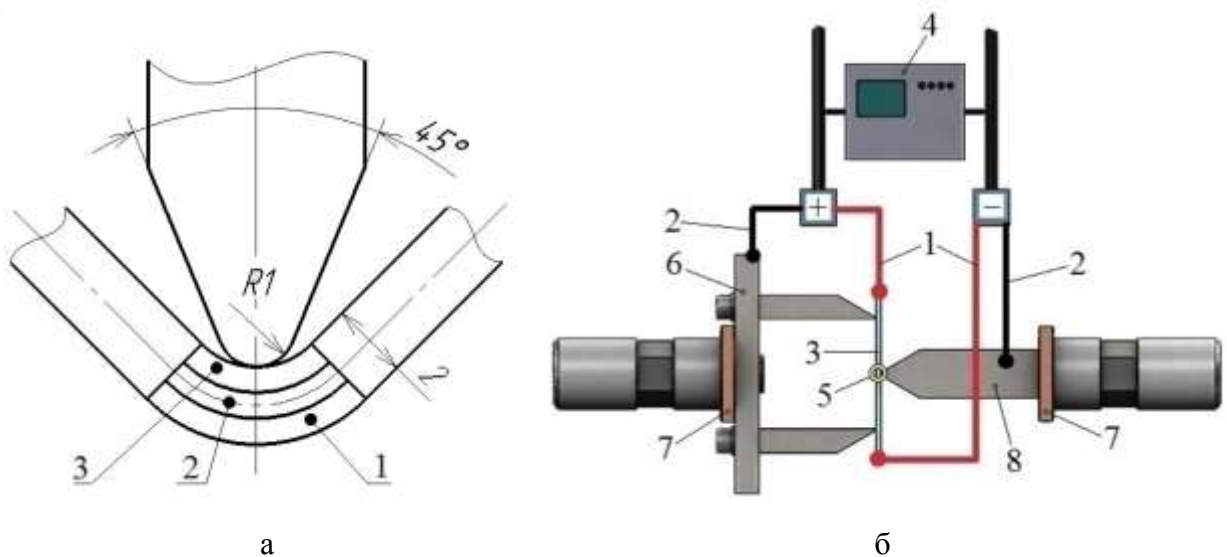


Рис. 1. Зоны исследования микроструктуры (а). Оснастка для испытаний на изгиб (б); а) - зоны 1 – растяжения; 2 – нейтральная; 3 – сжатия; б) - 1 – параллельно образцу; 2 – перпендикулярно образцу; 3 – образец; 4 – осциллограф; 5 – термопара; 6 – раздвижные опоры; 7 – изолятор; 8 – пуансон

Использовали следующие режимы тока:  $j_a$  ( $j$ ) = 12 (5,52), 18 (8,27) и 24 (11,04) А/мм<sup>2</sup>; частота  $\nu = 1000$  Гц; длительность импульса  $\tau = 110$  мкс. Сквозность (отношение периода к длительности импульса) составляла 9,1. Контроль температуры осуществляли в точке контакта образца и пуансона хромель-алюмелевой термопарой UT321 с точностью  $\pm 5$  °С.

### Результаты

В нелегированном титане Grade 4 все образцы, испытанные без тока и с током, выдержали изгиб без появления трещин и разрушения. Внутренний угол изгиба и деформация в обоих случаях были зафиксированы на уровне 90° и 14% соответственно (рис.2). Двукратное повышение плотности многоимпульсного тока, направленного вдоль образца, привело к трехкратному уменьшению напряжений и сдвигу максимума в сторону больших перемещений. Смена направления тока дополнительно снижает напряжение изгиба (рис.2, графики 4, 3)

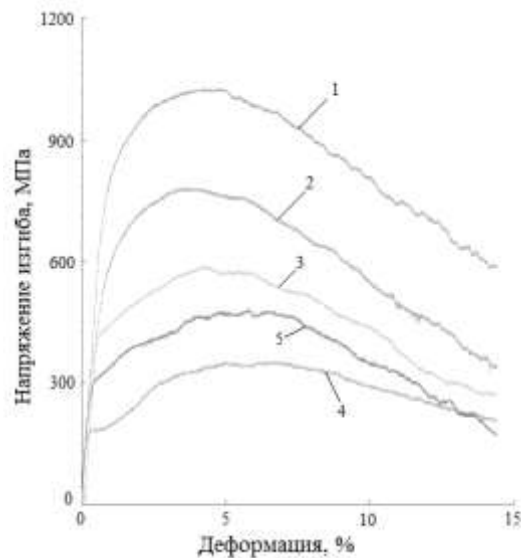


Рис. 2. Кривые «напряжение изгиба-деформация» в нелегированном титане Grade 4 1 – без тока; 2 – 12 А/мм<sup>2</sup>; 3 – 18 А/мм<sup>2</sup>; 4 – 24 А/мм<sup>2</sup> (все вдоль); 5 – 18 А/мм<sup>2</sup> (поперек).

Нелегированный титан Grade 4 в исходном состоянии представляет собой однофазную рекристаллизованную структуру с размером зерен полиэдрической формы 15-20 мкм и частицами примесей, равномерно распределенных внутри и на границах зерен (рис.3а). Наличие тройных стыков и прямолинейных границ зерен, подтверждают проведение рекристаллизационного отжига сплава (рис.3а). Сохраняется видимое направление формообразующей прокатки. Изгиб без тока практически не влияет на морфологические особенности структуры. Однако пропускание многоимпульсного тока при изгибе приводит к появлению двойников в зоне сжатия (рис.3б).

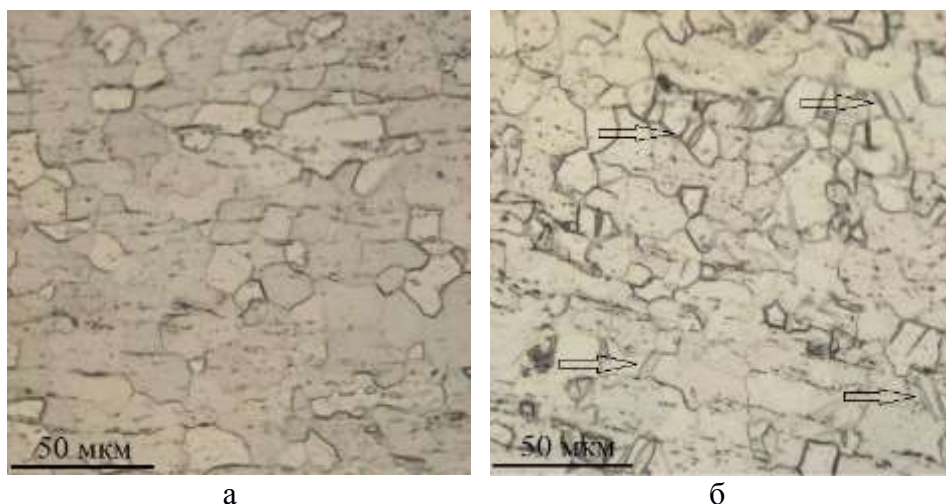


Рис. 3. Микроструктура Grade 4 в состоянии: а-исходное; б-изгиб,  $j=18\text{A}/\text{мм}^2$ , зона сжатия

Этот результат вполне согласуется с [4], где показано, что двойникование становится заметным при переходе от одноосного растяжения к двухосному растяжению, что соответствует условию изгиба. Роль тока в нашем случае остается неясной, т.к. в общем случае тепловой эффект тока и вызванное им повышение температуры до  $180\text{ }^\circ\text{C}$  должно было бы способствовать механизму скольжения [5].

### Заключение

Двухкратное повышение амплитудной плотности тока в процессе трехточечного изгиба ведет к трехкратному снижению механического максимального напряжений изгиба и сопровождается появлением двойников в зоне сжатия при амплитудной плотности тока от  $18\text{A}/\text{мм}^2$ . Прохождение тока перпендикулярно к образцу приводит к большему снижению механического напряжения, чем в продольном направлении.

### Литература

1. О.А. Троицкий, В.И. Лихтман // Об анизотропии действия электронного и  $\gamma$ -облучения на процесс деформации монокристаллов цинка в хрупком состоянии. 1963. Докл. АН СССР, т.148. С. 332-334.
2. H. Conrad, Electroplasticity in metals and ceramics // Materials Science and Engineering. 2000. A287. P. 276–287.
3. Li. Xifeng, Qiang Zhou, Zhao Shuangjun, Chen Jun // Effect of pulse current on bending behavior of Ti6Al4V alloy. 2014. Procedia Engineering. 81. P. 1799 – 1804.
4. S. Mullins, B.M. Pattachet // Deformation microstructures in titanium sheet metal. 1981. Met.Trans.A.,v.12, №5, P.853.
5. Yu. V. Milman and I. V. Goncharova // Impact of Deformation Twinning on the Mechanical Properties of B.C.C.-Lattice-Based Alloys. 2017. Usp. Fiz. Met., 18, No. 3. P. 265—294.

# ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А.М. Мурзакаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург  
Aidar@iep.uran.ru Amurzak@mail.ru

**Аннотация.** Доклад посвящен исследованию фазового состава и структурных особенностей наночастиц оксида кремния, полученных методами лазерного испарения и испарения электронным пучком. Исследовались свежеполученные образцы. По результатам РФА все образцы аморфные. Результаты анализов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения позволила выявить, что нанопорошки SiO<sub>2</sub>, полученные методом лазерного испарения состоят из смеси фаз (аморфная, тридимит, кристобаллит и стишовит).

## Введение

Магнитные и оптические свойства кремния и его соединений указывают на возможность получения новых модифицированных магнитнолюминесцентных материалов на основе системы Si–SiO<sub>2</sub> в порошковой или тонкопленочной форме, в аморфном, кристаллическом или смешанном аморфнонанокристаллическом состояниях с улучшенными параметрами. Такие комбинированные материалы могут служить основой для создания новейших оптических (лазеров, светодиодов и т.п.) и спинтронных устройств [1, 2]. Оксид кремния в зависимости от температуры существует в нескольких полиморфных модификациях: α-кварц, β-кварц, α-тридимит, β-тридимит, α-кристобаллит, β-кристобаллит, меланфлогит. При высоких давлениях образуются китит, коэсит, стишовит [3]. Кроме кристаллических SiO<sub>2</sub> существуют скрытокристаллические формы (халцедоны) по структуре аналогичны кварцу. Известны аморфные анизотропные и изотропные (опал) образования, тонкодисперсный природный кремнезем (трепел, синтетический коллоидный кремнезем и кремнеземные порошки). Получен аморфный кремнезем в форме листочков, ленточек и волокон. При высоких температурах из газовой фазы выделяются тонкодисперсные порошки пирогенного безводного кремнезема - аэросил и др. Традиционно синтетический чистый оксид кремния получают различными химическими методами [4]. Недорогие пирогенные нанопорошки (НП) SiO<sub>2</sub> с малым содержанием примесей (Aerosil) удобны для изготовления мишеней при получении нанопорошков методами лазерного испарения и электронного испарения. Цель работы заключается в изучении структуры и фазового состава НП SiO<sub>2</sub> с применением дифракционной и электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Знание фазового состава и структурных особенностей образца позволяет прогнозировать характеристики материалов создаваемых на их основе. Обсуждается механизм появления метастабильных фаз высокого давления SiO<sub>2</sub>.

## Методики анализа и результаты

Исследования производились с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100, ускоряющие напряжение 200 кВ, разрешающая способность: по точкам – 0,194 нм, по линиям – 0,14 нм. Дифракция электронов с выделенной области – минимальный диаметр анализируемого участка составлял 200 нм. Анализ картин высокого разрешения выполнен программой Digital Micrograph. В качестве тестового образца и калибровки использовалась пленка золота толщиной порядка 15 нм, полученная осаждением испаренного металла. Такой выбор обусловлен тем, что структура золота хорошо изучена, редко имеет дефекты, и электронограммы от неё легко интерпретируются. Данные о межплоскостных расстояниях различных фаз SiO<sub>2</sub> были взяты из базы данных рентгенофазового анализа Powder Diffraction File.

Частицы НП SiO<sub>2</sub> полученные электронным испарением спечены (рис.1а). Форма полученных частиц SiO<sub>2</sub> далека от сферической (рис.1б), поверхность частиц неровная.

Данные электронографии (вставка на рис. 1а) подтвердили аморфное состояние НП SiO<sub>2</sub> и отсутствие в нем вторичных магнитных фаз в форме чистого железа и его оксидов. Картины ПЭМ ВР также подтвердили аморфное состояние НП SiO<sub>2</sub> (рис 1,б и вставка на рис. 1,б). Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ подтвердил отсутствие в НП вторичных магнитных фаз в форме чистого железа и его оксидов.

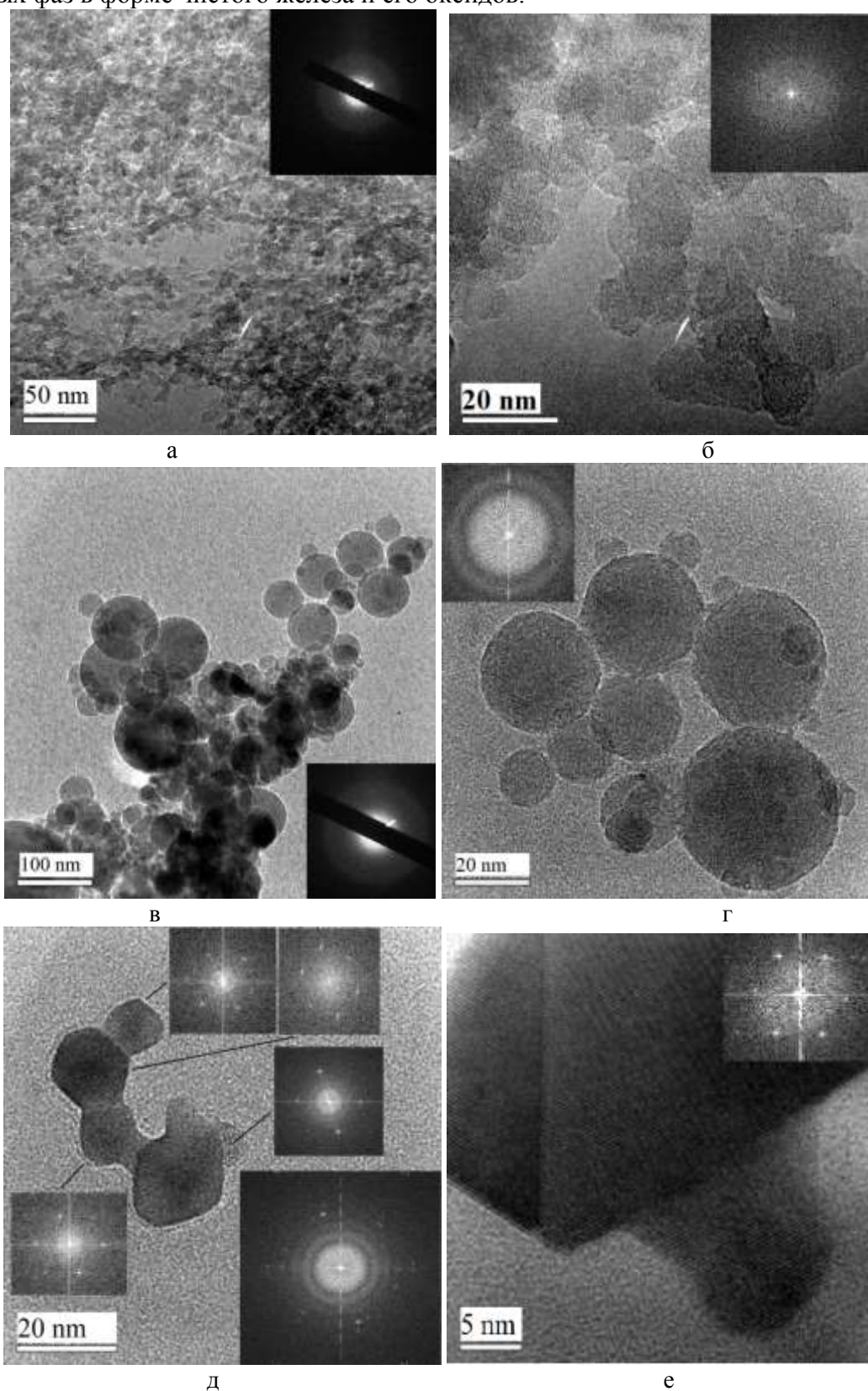


Рис. 1. Нанопорошки SiO<sub>2</sub>, полученные электронным испарением (а, б), испарением лазерного излучения (в-е). ПЭМ ВР картины Нч с кристаллической структурой.

Частицы НП SiO<sub>2</sub> полученные лазерным испарением слабо агрегированы (рис.1в). Форма частиц SiO<sub>2</sub> сферическая, поверхность частиц ровная. Электронография (вставка на рис. 1 в) подтвердила аморфное состояние НП SiO<sub>2</sub>. Картины ПЭМ ВР и быстрого Фурье преобразования (БФП) (вставка на рис. 1г) также подтвердили аморфное состояние НП SiO<sub>2</sub>. Наряду со сферическими частицами встречаются частицы с ярко выраженной огранкой. Частота обнаружения таких частиц меньше 1:100. Это было выявлено при построении распределения частиц по размерам. ПЭМ ВР изображения таких частиц ясно свидетельствует о монокристаллической природе и высокой степени кристалличности частиц (рис.1 д, е). Изображение ПЭМ ВР (рис.1 д), общая картина БФП (справа внизу) и картины БФП четырёх частиц указаны линией на рис. 1д. Каждое БФП - электронограмма соответствует также одному кристаллу и подтверждает монокристаллическую природу каждой частицы. Дифракционные точки (пятна) были проиндексированы как соответствующие тридимиту и кристобаллиту. Частица SiO<sub>2</sub> на рис.1е из расшифровки точек БФП имеет структуру стишовита. Стишовит (16-18 ГПа, 1200-1400 °С) впервые был обнаружен на месте эпицентра ядерного взрыва и согласно некоторым исследованиям составляет значительную часть мантии Земли [4]. Остается открытым вопрос о природе давления, удерживающего «лазерные» наночастицы в этой фазе. Основное предположение - это давление Лапласа  $p = \sigma / R$ . Однако оценки показывают, что в сферических частицах радиуса  $R = 6-8$  нм оно не превышает 0,25 ГПа, поэтому не может являться основной причиной образования наночастиц в этой фазе. По другому мнению высокое давление возникает за счёт электростатических сил в области кислородных вакансий, обязательно присутствующих в решетке. Из этого предположения следует, что устойчивость этой фазы в нормальных условиях определяется дефицитом кислорода, а необходимым условием для перехода из тетрагональной (стишовит) в кубическую или гексагональную (тридимит) фазу является насыщение наночастиц кислородом (доокисление оксида кремния) до содержания, близкого к стехиометрическому составу.

Эти фазы не могли быть однозначно определены из РФА исследований из-за малого содержания этих фаз в полученных образцах, структурной сложности образца и относительно меньшего локального разрешения методики определения.

Образование высокотемпературных фаз и фаз высокого давления у НЧ SiO<sub>2</sub> можно объяснить эффектом быстрого охлаждения в процессе разлёта НЧ. Тем не менее, быстрое охлаждение сама по себе не будет производить эти фазы, если эти фазы никогда не образуются в факеле лазерного испарения.

### **Заключение**

Исследования методом электронографии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения убедительно показали, что нанопорошки SiO<sub>2</sub>, полученные методом импульсного электронного испарения аморфные. Нанопорошки SiO<sub>2</sub>, полученные методом лазерного испарения состоят из смеси фаз: аморфная, тридимит, кристобаллит и стишовит.

### **Литература**

1. L. Oakes, A. Westover, J.W. Mares, S. Chatterjee, W.R. Erwin, R. Bardhan, S.M. Weiss, C.L. Pint. Sci. Rep. 3, 3020 (2013).
2. E. Sun, F.H. Su, Y.T. Shih, H.L. Tsai, C.H. Chen, M.K. Wu, J.R. Yang, M.J. Chen. Nanotechnology 20, 445202 (2009).
3. Костов И., Минералогия, пер. с англ., М., 1971
4. Айлер Р., Химия кремнезема, пер. с англ., т. 1-2, М., 1982

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ОСАЖДЕННЫХ ВАКУУМНЫМ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

К.Н. Рамазанов<sup>1</sup>, Э.Л. Варданян<sup>1</sup>, А.Ю. Назаров<sup>1</sup>, Р.Ш. Нагимов<sup>1</sup>, Е.А. Корзникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уфимский государственный авиационный университет, Уфа

<sup>2</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

elena.a.korznikova@gmail.com

**Аннотация.** Материалы и покрытия на основе оксида алюминия, представляют большой интерес в современном машиностроении, поскольку они обладают хорошей износостойкостью, термобарьерными свойствами и т.д. Данная работа посвящена исследованию физико-механических свойств покрытий на основе оксидов алюминия, полученных осажденными вакуумным ионно-плазменным методом. Показано, что изменение опорного напряжения смещения влияет на фазовый состав и, соответственно, физико-механические свойства покрытия.

## Введение

Проблема долговечности машин, механизмов, деталей, инструментов, когда условия эксплуатации в большинстве отраслей промышленности характеризуются увеличением нагрузок, температур, агрессивностью сред, остается актуальной. Однако разработка новых объемных материалов является весьма дорогостоящим и длительным процессом. Поверхностные слои, толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрометров часто оказывают более сильное влияние на эксплуатационные свойства изделия. Поверхность изделия — это граница, через которую он взаимодействует с окружающей средой, и в некоторых случаях свойства поверхности имеют приоритетное значение для изделия в целом.

Долговечность металлорежущих инструментов, так же является актуальной задачей, для решения данной задачи применяют различные методы упрочнения. В настоящее время большое распространение получили покрытия на основе соединений алюминия [1]. Разработаны покрытия (Al,TiN, AlCrN) с содержанием AlN более 50%, позволяющее работать на повышенных скоростях резания, за счет хорошей износостойкости и возможностью работать при температурах 800-900°C [2]. Достижение новых физико-механических свойств возможно за счет химических и физических эффектов. Известно, что оксидные покрытия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) обладают рядом свойств, не присущих металлическим и другим видам покрытий, - низкой теплопроводностью, химической инертностью, износостойкостью. Большинство оксидов имеют высокую температуру плавления, твердость и износостойкость, наиболее универсальны в условиях эксплуатации и могут быть использованы как коррозионностойкие, жаростойкие, теплозащитные, электроизоляционные и износостойкие. Высокими износостойкими свойствами обладают покрытия, в состав которого входит оксид алюминия. Для получения покрытий из оксида алюминия чаще применяют CVD методы. Данный метод не получил широкого распространения, в связи с тем, что температура нанесения покрытия в данных методах составляет выше 1000°C, методом CVD получают метастабильные модификации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> т.к. температура перехода θ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в менее пористую и более твердую модификацию α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 1200°C [3]. Целью данной работы является изучение физико-механических свойств керамического покрытия оксида алюминия..

## Модель и методы

Для исследования на образцы из быстрорежущей стали Р6М5 были нанесены керамическое покрытие оксида алюминия, при различных режимах. На полученных образцах были исследованы микротвердость, адгезионная прочность, толщина покрытия, фазовый состав покрытия. Результаты исследований расширяют знания о физико-механических свойствах керамических покрытий оксида алюминия осажденного их плазмы вакуумно-

дугового разряда. Нанесение покрытия проводили на установке ННВ-6,6 И1, из одного катода технически чистого алюминия в среде кислорода в течение 1 часа. Во время эксперимента меняли опорное напряжение смещения, подаваемое на образцы. Исследовались следующие режимы №1=150В, №2=100В, №3=80В, №4=0В. Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере «Durascan». Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV» Rigaku. Толщину покрытия определяли на приборе «Calotest».

Рентгенофазовый анализ экспериментальных образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре «Rigaku Ultima IV» в  $\text{CuK}\alpha$  излучении (30 kV, 20 mA). Следует отметить, что на дифрактограммах помимо  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются пики соответствующие Fe, Ni, Cr это обусловлено тем, что из за небольшой толщины покрытия просвечивался и основа образца. Из результатов видно, что в покрытие присутствует  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  а также чистый алюминий.

Результаты измерения микротвердости показали что покрытие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает небольшой твердостью от 1000HV-600HV. Полученные результаты совпадают с литературными данными [4,5]. Также полученные данные свидетельствуют, что напыление при  $U_{\text{п}}=150\text{В}$  позволяет достигнуть больших значений микротвердости у покрытия.

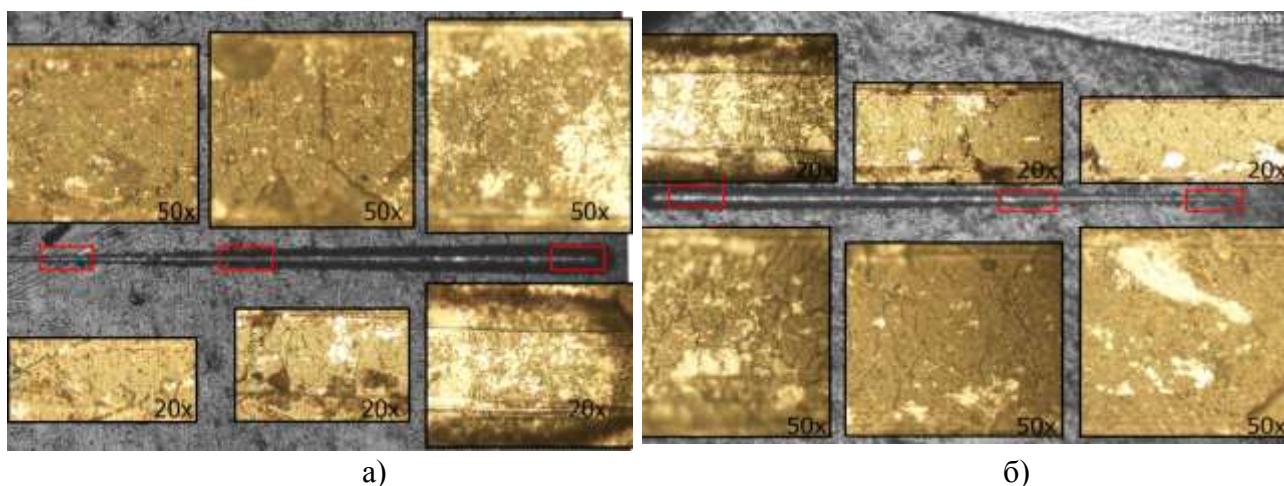


Рисунок 1: Дорожки царапин полученных при исследовании на Scratch TEST.  
 а) покрытия полученные при опорном напряжении 150В;  
 б) покрытия полученные при опорном напряжении 0В;

На Рисунке 1 представлены внешний вид царапины при 2.5x увеличении, а также фотографии с 3х участков царапины при 20x и 50x увеличении. На фотографиях визуальнo наблюдается начало разрушения покрытия – появления трещин на половине пути индентора, а также отсутствие трещин на начале пути индентора и их интенсивный рост в конце участка. По микрофотографиям, царапины полученной в результате склерометрии выявлено, что у образца с покрытием, полученного при  $U_{\text{п}}=0\text{ В}$ , качественно можно оценить низкую прочность сцепления покрытия с подложкой, т.к. наблюдаются микротрещины на дорожке при 50x кратном увеличении в конце дорожки. При этом было установлено, что микротрещины начинают появляться при нагрузке на индентор  $\sim 18\text{Н}$ . Исследование царапины у образца с покрытием, полученного при  $U_{\text{п}}=150\text{ В}$ , качественно можно оценить высокую адгезионную прочность сцепления покрытия с подложкой, т.к. микротрещины на дорожке при 50x кратном увеличении не наблюдаются и при максимальной нагрузке на индентор 30Н.

Таким образом, результаты рентгеноструктурного анализа показали, что при осаждении алюминия из плазмы вакуумно-дугового разряда в среде кислорода образуется покрытие состоящие из фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с преобладанием  $\gamma$ -фазы. По результатам

проведенных исследований установлено, что при увеличении напряжения смещения микротвердость получаемых покрытий повышается с  $600\text{HV}_{0,1}$  до  $1000\text{HV}_{0,1}$  предположительно это связано с образованием фазы  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . По микрофотографиям царапины полученной в результате склерометрии выявлено, что у образцов с покрытиями, полученными при  $U_{\text{п}}=0$  В и  $U_{\text{п}}=80$  В, наблюдается хрупкое разрушение, покрытие откалывается частями.

#### Литература

1. Локтев Д., Ямашкин Е. Основные виды износостойких покрытий /Д. Локтев, Е. Ямашкин // Наноиндустрия – 2007. – № 5. – С. 24.
2. Максимов М.Износостойкие покрытия как движитель инновационного процесса в технологии инструментальных материалов и современной металлообработке/ М. Максимов // «NanoWeek» – 2010. – № 106. – 13 – 19 апреля.
3. Чалый В.П. Гидроокиси металлов /В.П. Чалый – Киев.: Наукова думка, 1972. – 160 с.
4. Зайцев А.Н., Ягопольский А.Г., Александрова Ю.П. Оценка влияния структуры и химического состава плазменно-напыленных покрытий на их адгезионные и триботехнические свойства
5. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.В., Братушка С.Н., Понарядов В.В., Ердыбаева Н.К. Физико-механические свойства керамических и металлокерамических покрытий, нанесенных плазменно-детонационным способом. ФИП, 2006, т. 4, № 1-2, с. 48–72.



# ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОИСТОГО АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА $Ti_2NiCu$ ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

**Р.В. Сундеев<sup>1</sup>, А.В. Шалимова<sup>2</sup>, Н.Н. Ситников<sup>3</sup>, О.П. Черногорова<sup>4</sup>, А.М. Глезер<sup>2</sup>, М.Ю. Пресняков<sup>5</sup>, И.А. Каратеев<sup>5</sup>, Е.А. Печина<sup>6</sup>**

<sup>1</sup> РТУ МИРЭА, г. Москва

<sup>2</sup> ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, г. Москва

<sup>3</sup> ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва

<sup>4</sup> ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, г. Москва

<sup>5</sup> НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

<sup>6</sup> ФТИ УрО РАН, г. Ижевск

sundeev55@yandex.ru

**Аннотация.** Изучалось поведение естественного слоистого аморфно-кристаллического композита с одинаковыми по химическому составу, но различными по структуре фазами-прекурсорами, в ходе кручения под высоким давлением (КВД) при комнатной температуре. Использовались различные методы структурных исследований: растровая электронная микроскопия, высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ. Выделены три области композита, различающиеся по структуре: аморфная, кристаллическая и переходная. Показано, что в различных частях композита – кристаллической и аморфной, в ходе КВД одновременно осуществляются два различных механизма деформации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-02-00291 и гранта РНФ № 20-72-00001.

## Введение

Среди большого набора нанокристаллических композитов есть группа, которую можно характеризовать как аморфно-нанокристаллические композиты (АНК). Такие композиты, как правило, получают при нанесении многослойных поверхностных покрытий плазменным распылением суспензии из составляющих металлических порошков плазмой или ионным пучком или другими способами. При этом может быть получен АНК с различной формой составляющих аморфной и нанокристаллической фазой. В зависимости от способа и параметров получения аморфно-нанокристаллических композитов, могут быть получены различные структуры. Например, аморфная фаза  $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$  в виде мелких частиц вкраплена в кристаллическую никелевую матрицу [1]. В этом композите выявлены сильная зависимость напряжений течения от температуры испытания в интервале температур 713-733К также, как и в аморфном материале такого же состава. В нанокристаллическом никелевом сплаве такая зависимость отсутствует. Таким образом, вкрапление аморфной составляющей упрочняет композит на основе кристаллического никеля в температурном интервале существования аморфной фазы. С другой стороны, мелкие, каплеобразные включения кристаллической Cu (до 0.47 мкм) в аморфную матрицу  $Ni_{62}Nb_{38}$  вызывает уменьшение микротвердости на 100 HV по сравнению с таковой в аморфной ленте  $Ni_{62}Nb_{38}$  без меди [2]. Естественно предположить, что при любом из вышеперечисленных типов АНК материала, его механические и другие свойства должны определяться не только природой составляющих материал фаз и возможным взаимодействием между ними, но и строением межфазных областей (границ), объемная доля которых может быть высокой вследствие малых размеров составляющих фаз. Естественно, что структуру межфазных границ и областей прекурсоров эффективнее исследовать, используя слоистые АНК, где протяженность ламинатов-прекурсоров и граничных областей (по крайней мере, в исходном материале) может быть значительной. Такой естественный слоистый АНК  $Ti_2NiCu$  методом спиннингования был получен в виде тонкой ленты в работе [3,4]. Полученный материал может стать идеальным объектом для изучения влияния структуры межфазных областей, поскольку в сплаве  $Ti_2NiCu$  в процессе кристаллизации

аморфной фазы нет распада метастабильной фазы на смесь равновесных фаз разным химическим составом, и, следовательно, структура не должна усложняться в ходе деформации.

## Результаты

Ленту исследуемого слоистого АНК  $Ti_2NiCu$  получали методом закалки из жидкого состояния при скорости охлаждения  $\approx 10^5$  К/с. Толщина исходной ленты составляла в среднем 46-1 мкм. Толщину аморфного слоя (33-1 мкм) в исследуемых образцах определяли в ходе последовательного стравливания кристаллического слоя. Образцы деформировали методом кручения под высоким давлением (КВД) до значения деформации, соответствующей  $n = 8$ , ( $n$  – число полных оборотов подвижной наковальни). КВД проводили при комнатной температуре, скорость вращения подвижной наковальни 1 об/мин и квазигидростатическом давлением 6 ГПа. С целью фиксации силовых параметров деформации (момента кручения), реализуемых в ходе КВД, испытания образцов  $Ti_2NiCu$  в трех исходных структурных состояниях (аморфном, кристаллическом и АНК) проводили *in situ*. Подробные исследования структурно-фазовых превращений методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии проводили на образцах после КВД при  $n = 2$  и 4. Для измерения распределения твердости индентирования и модуля индентирования по поперечному сечению образцов использовался автоматический ультрамикротестер SHIMADZU DUH-211/DUH-211S при нагрузке 5 г.

На рис. 1 приведены *in situ* кривые непрерывного изменения напряжения сдвига  $\sigma(n)$  для АНК, исходно аморфного и исходно кристаллического состояния сплава  $Ti_2NiCu$ .

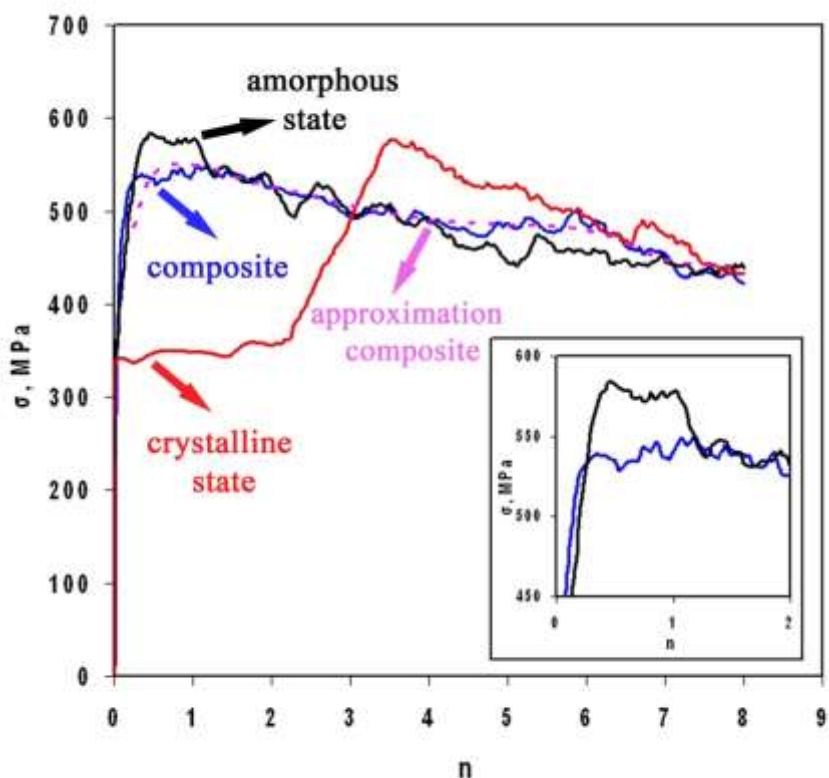


Рис. 1 – Зависимость  $\sigma(n)$  для сплава  $Ti_2NiCu$  в различных структурных состояниях.

Видно, что кривая  $\sigma(n)$  для АНК расположена между кривыми для аморфного и кристаллического материалов. Кривые  $\sigma(n)$  для АНК и аморфного материала можно условно разделить на два участка: зубчатый участок в районе деформации от  $n = 1/4$  до 1, практически параллельный оси деформации, и наклонный участок кривых в интервале,

соответствующем  $n \geq 4$ . Отметим, что наклонные участки для АНК и аморфного материала практически совпадают. Начиная с величин деформации, соответствующей  $n \geq 4$ , наблюдается практически полное подобие кривых  $\sigma(n)$  для исходно аморфного и исходно кристаллического материалов в пределах величин деформации, используемых в данном исследовании.

Проведенные СЭМ исследования поперечного сечения исходного слоистого АНК после закалки из расплава и КВД показали, что со свободной стороны ленты отчетливо просматривается кристаллический слой, ниже располагается аморфная часть материала. При этом след «границы» в АНК в исходном состоянии не ровный, а с повторяющимися выпуклостями и впадинами. В кристаллической части наблюдаются столбчатые кристаллические блоки. После КВД конфигурация следа границы изменяется. Видны следы деформации в кристаллической части (кристаллы изгибаются и наклоняются). Общая толщина образца уменьшается, однако практически сохраняется соотношение толщин кристаллического и аморфного слоев. ПЭМ исследования структуры АНК показали, что граница между слоями не является одномерной. Это некая область, ширина которой колеблется в пределах 1-3 нм.

### Заключение

В процессе комплексного исследования структурно-фазовых превращений и механических свойств при КВД слоистого аморфно-кристаллического композита  $Ti_2NiCu$  с одинаковым химическим составом фаз выделены три области, различающиеся по структуре: аморфная, кристаллическая и переходная. Рассмотрены процессы, происходящие в разных частях композита при КВД. Показано, что в различных частях композита – кристаллической и аморфной, в ходе КВД одновременно осуществляются два различных механизма деформации. В кристаллической области происходит аморфизация путем расширения аморфных границ зерен, а в аморфной части – зарождение и развитие полос сдвига, в которых в дальнейшем могут образовываться нанокристаллы. Обнаружено, что переходный (граничный) слой играет двоякую роль в ходе КВД: при КВД  $n \leq 4$  разграничивает две области композита с разными механизмами деформации, после преобразования композита в аморфно-нанокристаллический агрегат ( $n \geq 4$ ) не зафиксировано заметного вклада переходного слоя в структурные изменения и механические свойства материала в ходе КВД. Слоистый АНК с одинаковым химическим составом прекурсоров после  $n \geq 4$  в ходе КВД деформируется, в целом как, макроскопически однородный материал.

### Литература

1. J.H. Lee, E.S. Park, J.C. Lee, M.Y. Huha, H.J. Kim, J.C. Bae Effect of deformation temperature on the deformation behaviors of amorphous/crystalline composites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 483. P. 165–167.
2. X Liu, J Zhu, S Yang, W Xu, C Wang Formation of Cu-rich crystalline/NiNb-rich amorphous composite induced by liquid phase separation // *Materials Letters*. 2014. V. 116. P. 328-331
3. A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, A.P. Menushenkov, A.A. Korneev, R.N. Rizakhanov, N.A. Sokolova, Fabrication and characterization of amorphous–crystalline TiNiCu melt-spun ribbons, *J. Alloys Comp.* 577 (2013) 251-254
4. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Rizakhanov R.N., Ashmarin A.A. Forming the two-way shape memory effect in TiNiCu alloy via melt spinning // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2015. V. 79. № 9. P. 1134–1140.

# ЗАВИСИМОСТЬ СКЛАДКООБРАЗОВАНИЯ ОТ ГЕОМЕТРИИ ТРЕХСЛОЙНОЙ ГОФРИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИИ

**Ганиева В.Р.<sup>1</sup>, Круглов А.А.<sup>2</sup>, Руденко О.А.<sup>2</sup>, Еникеев Ф.У.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
alexform1960@mail.ru

**Аннотация.** Комбинация методов сверхпластической формовки и диффузионной сварки позволяет получать трехслойные гофрированные конструкции, обладающие высокой удельной прочностью. Поэтому они находят применение в аэрокосмической технике. Одной из серьезных проблем формообразования таких конструкций является образование наружных складок. С помощью компьютерного моделирования рассмотрено, как складкообразование связано с геометрическими параметрами конструкции: толщиной наружных листов обшивки и внутреннего листа наполнителя, а также угла наклона ребер жесткости. Показано, что критическое значение угла наклона ребер жесткости зависит от отношения толщин листов обшивки и наполнителя.

## Введение

Гофрированные панели изготавливаются из трех листов с использованием методов сверхпластической формовки / диффузионной сварки (СПФ/ДС) [1]. После селективного нанесения противосварочного покрытия листы собирают в пакет, соединяю с помощью ДС и осуществляют СПФ пакета в полости формообразующей матрицы. Наружные листы приобретают форму матрицы, образуя обшивку конструкции, а внутренний лист наполнителя, растягиваясь между ними, формирует ребра жесткости. Одной из серьезных проблем формообразования таких конструкций является возможное образование наружных складок [2]. В ряде работ [3-5] показано, что складкообразование зависит как от толщины листов, так и от угла наклона ребер жесткости. Вероятно, эти геометрические параметры взаимосвязаны. В работе [5] установлено, что при отношении толщин листов обшивки и наполнителя 1:1 критический угол наклона ребер жесткости равен  $50^\circ$ . Увеличение угла наклона повышает жесткость гофрированной конструкции, но приводит к образованию складок, увеличение толщины наружных листов препятствует складкообразованию, но увеличивает вес конструкции. Поскольку гофрированные конструкции применяются в аэрокосмической технике, выбор их геометрических параметров должен быть оптимальным. Цель работы показать, как меняется величина критического угла наклона ребер жесткости при изменении отношения толщин листов обшивки и наполнителя.

## Методика исследования и результаты

На рис.1 представлен фрагмент плоской конструкции с гофрированным наполнителем. Наполнитель с исходной толщиной  $s_c$  находится между двумя листами обшивки толщиной  $s_s$ . При СПФ давление инертного газа  $p$  прикладывают к свободным поверхностям внутренних полостей листового пакета. Высота конструкции  $H$  равна 10 мм. Угол между ребрами жесткости и листами обшивки –  $\varphi$ . Материал листов титановый сплав ВТ6 (аналог Ti-6Al-4V). Температура процесса  $900^\circ\text{C}$  [1].

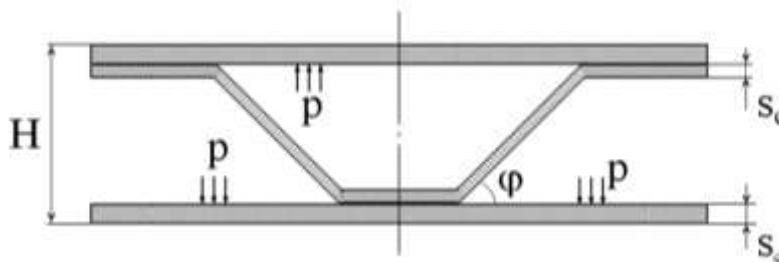


Рис.1. Расчетный фрагмент плоской конструкции.

Компьютерное моделирование проводили в двухмерной постановке в среде программного комплекса ANSYS10.0(ED). Использовали вариант постановки краевой задачи теории ползучести с использованием модели Нортон, подробно описанный в [6]. Феноменологическая модель сверхпластичности, включенная в постановку краевой задачи теории ползучести, была выбрана следующая:

$$\sigma = K\xi^m \quad \text{или} \quad \xi = C\sigma^n, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – напряжение пластического течения материала;  $\xi$  – скорость деформации;  $K$ ,  $m$ ,  $C$ ,  $n$  – материальные постоянные. Значения  $K$  и  $m$  были выбраны по данным работы [7]:  $m=0,43$ ,  $K=410$  МПа·с<sup>*m*</sup>. Поскольку  $C=1/K^n$  и  $n=1/m$ , тогда  $n=1/m=2,33$  и  $C=1/K^n = 9,34 \cdot 10^{-21}$  с<sup>-1</sup>Па<sup>-*n*</sup>.

Режим формовки включал два этапа. На начальном этапе давление повышали от 0,1 МПа до 2 МПа в течение 300 с (режим Ramped). На втором этапе проводили выдержку при постоянном давлении  $p_{max}$  (режим Stepped). Значение  $p_{max}$  равнялось 4 МПа. Моделировали конструкции с углом  $\varphi$  равным 55°, 60°, 65° и 70°. Отношение толщин листов обшивки и наполнителя составляло 1,5:1 и 2:1. Результаты моделирования приведены в таблице.

Таблица. Результаты моделирования

Угол наклона, $\varphi$	Отношение толщин листов обшивки и наполнителя 1,5:1		Отношение толщин листов обшивки и наполнителя 2:1	
	Время выдержки под давлением, с			
	6000	7200	6000	7200
	Глубина канавки (складки), мм			
55°	0,054	0,044	0,011	0,008
60°	0,095	0,081	0,025	0,019
65°	0,148	0,126	0,040	0,032
70°	0,223	0,195	0,056	0,046

Результаты моделирования показывают, что критическое значение угла наклона ребер жесткости зависит от отношения толщин листов обшивки и наполнителя, а также от времени выдержки под давлением. Критическим можно считать угол наклона ребер жесткости, при котором глубина канавки (складки) не превышает 0,05 мм. Канавка такой глубины может быть устранена путем полировки. Таким образом, при отношении толщин 1,5:1 угол составляет 55°, а при отношении толщин 2:1 – 70°. При этом время выдержки под давлением должно быть не менее 7200 с. Зависимость рассматриваемых геометрических параметров носит нелинейный характер. Так, при изменении отношения толщин с 1:1 до 1,5:1, значение критического угла возрастает от 50° до 55° соответственно, то при отношении толщин с 2:1 критический угол равен уже 70°.

### Заключение

Образование складок при сверхпластической формовке трехслойных гофрированных конструкций зависит как от геометрических параметров, так и от времени выдержки под давлением, причем эта зависимость носит нелинейный характер, поэтому выбор оптимальных технологических параметров следует проводить с помощью моделирования.

### Литература

1. Superplastic Forming of Structural Alloys: Proceedings of a symposium. Eds. N. E. Paton, C. H. Hamilton. Warrendale, PA, TMS–AIME, 1982. 414 p.

2. J.-Ho Cheng, S. Lee // J. Materials Process. Technol. 1994. Vol. 45. P. 249-254.
3. J. Shao, Z.Q. Li, H. Xu, X. Han, R. Zhang // Materials Science Forum. 2016. Vol. 838-839. P 581-585.
4. Kruglov A.A., Karimova A.F., Enikeev F.U. // Letters on materials. 2018. 8(2). P. 174-177.
5. Kruglov A.A., Rudenko O.A., Mulyukov R.R. et al. // Letters on Materials. 2019. 9(4). P. 433-435.
6. Enikeev F.U. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2008. 49(1). P. 34-41.
7. Enikeev F.U., Kruglov A.A. // International Journal of Mechanical Sciences. 1995. 37(5). P 473-483.

# СТРУКТУРА И МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 316L, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

А.В. Макаров<sup>1</sup>, В.П. Кузнецов<sup>2</sup>, В.А. Сирош<sup>1</sup>, Е.Г. Волкова<sup>1</sup>, П.А. Скорынина<sup>3</sup>,  
А.Г. Меркушев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург*

<sup>2</sup>*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

<sup>3</sup>*Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург*

sirosh@imp.uran.ru

Аннотация. Изучены структура и микромеханические характеристики нержавеющей стали 316L, сформированной методом SLM, в исходном состоянии и после термообработки. Термообработка не привела к изменению фазового состава, однако вызвала снижение микротвердости на 5%, твердости по Мартенсу НМ на 12% и твердости вдавливания при максимальной нагрузке Н<sub>IT</sub> на 16%. В результате термообработки контактный модуль упругости E\* возрос на 14%, что отражает снижение пористости материала. Поскольку термическая обработка не обеспечивает упрочнение синтезированной методом SLM стали, для ее упрочнения могут быть применены деформационная и химико-термическая обработки, а также нанесение тонкопленочных покрытий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-48-660065 и Свердловской области, а также в рамках государственного задания ИФМ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020190116-6.

## Введение

В современном производстве большое внимание уделяется аддитивному производству (AM – additive manufacturing). Данная быстро развивающаяся технологическая область наиболее перспективна при изготовлении сложных деталей в медицине, аэрокосмической и автомобильной промышленности и т. д. Одним из ее направлений является селективное лазерное сплавление/плавление (SLM), которое заключается в послойном формировании изделия путем сканирования лазерным лучом порошкового слоя, нанесенного на подложку. При выращивании различные части изделия испытывают не одинаковое тепловое воздействие. Это приводит к возникновению в них остаточных напряжений из-за градиента температур между слоями. Такой эффект может вызвать образование трещин и расслаивание материала деталей. Сочетание факторов непроплава порошка и возникновения остаточных напряжений приводит к высокой пористости внутри изделия. Поэтому актуальным для изделий, синтезированных методом SLM, является применение различных постобработок, направленных на улучшение качества материала. Целью работы являлось изучение структурно-фазового состояния и микромеханических характеристик заготовок из нержавеющей хромоникелевой стали, синтезированной методом SLM, а также подвергнутых последующей термической обработке.

## Структура и микромеханические свойства

В работе исследования проводили на сформированных методом SLM образцах нержавеющей аустенитной стали следующего химического состава (масс.): Cr 15.93%; Ni 10.00%; Mo 2.20%; Mn 1,27%; Si 0.55%; C 0.03%; S 0.02%; P 0.08%, остальное Fe. Структуру и микромеханические характеристики стали изучали в исходном состоянии (после формирования образцов методом SLM) и после термообработки. Термическая обработка, проводимая с целью дегазации (газовые примеси могут образовываться в процессе SLM), уменьшения количества вакансий и релаксации остаточных напряжений в синтезированном образце, представляла собой закалку в масло образца, выдержанного 30 минут при 1050 °С, с последующим 4-х часовым отпуском при 480 °С и охлаждением на воздухе.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии показало идентичность структуры исходного (без последующих обработок) состояния образцов стали 316L, вырезанных в плоскостях параллельной и перпендикулярной оси z, т. е. параллельно

(нр) и перпендикулярно (пнр) направлению роста образца при селективном лазерном сплавлении. Они представляют собой вытянутые субзерна, внутри которых присутствуют отдельные дислокации или дислокационные ячейки (рис. 1). Все зерна относятся к  $\gamma$ -Fe (аустениту).

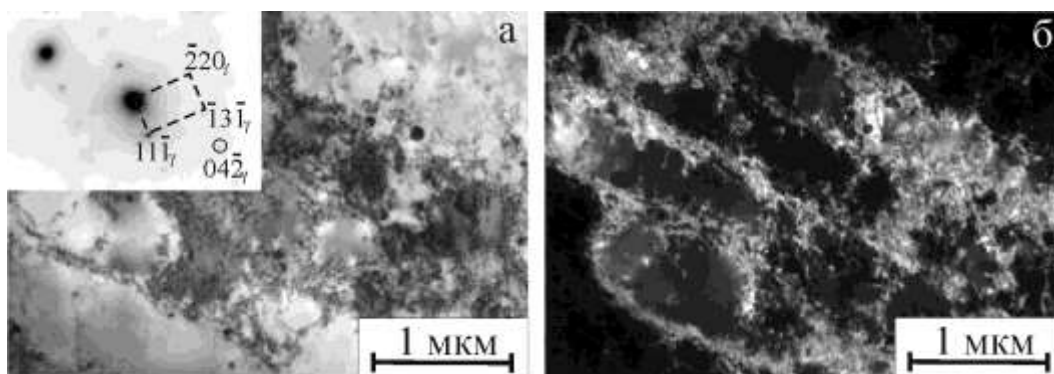


Рис. 1. Структура исходного (без последующих обработок) образца стали 316L (нр):  
 а – светлопольное изображение и картина микродифракции (ось зоны  $[112]_{\gamma}$ );  
 б – темнопольное изображение в рефлексе  $04\bar{2}_{\gamma}$

Структура термообработанного образца стали 316L, вырезанного в вертикальной плоскости, параллельной оси z, т. е. в направлении роста (нрто) образца при селективном лазерном сплавлении, представляет собой вытянутые субзерна аустенита с протяженными, прямыми, полосчатыми границами (рис. 2). Плотность дислокаций внутри зерен низкая.

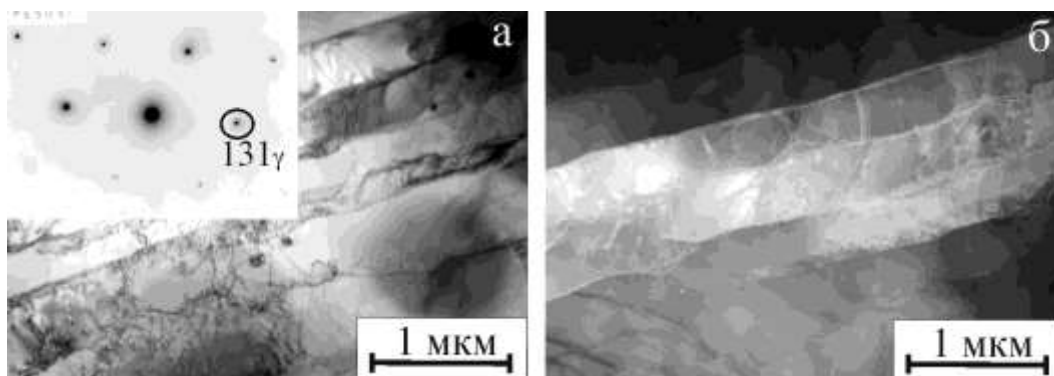


Рис. 2. Структура термообработанного образца стали 316L (нрто): а – светлопольное изображение и картина микродифракции (ось зоны  $[114]_{\gamma}$ ); б – темнопольное изображение в рефлексе  $131_{\gamma}$

Согласно результатам определения микротвердости по методу восстановленного отпечатка, термообработка привела к небольшому разупрочнению стали: микротвердость снизилась на 5% (с  $252.0 \pm 7.0$  HV 0.025 в исходном состоянии до  $240.0 \pm 5.0$  HV 0.025 после термообработки). О разупрочнении материала свидетельствует и снижение прочностных характеристик, которые определялись методом микроиндентирования: твердость по Мартенсу НМ снизилась на 12% (с  $2.72 \pm 0.07$  ГПа до  $2.39 \pm 0.05$  ГПа), а твердость вдавливания при максимальной нагрузке НГТ – на 16% (с  $3.18 \pm 0.09$  ГПа до  $2.67 \pm 0.06$  ГПа). Указанное небольшое разупрочнение стали может быть обусловлено отмеченным снижением плотности дислокаций при термообработке. Важно отметить, что по данным микроиндентирования в результате термической обработки произошел рост контактного модуля упругости  $E^*$  на 14% (с 171.0 ГПа до 195.0 ГПа). Это указывает на уменьшение пористости (уплотнение) синтезированной стали при высокотемпературном нагреве.



Таким образом, использованная термическая обработка (закалка от 1050 °С с последующей 4-х часовой выдержкой при температуре 480 °С) не приводит к упрочнению исследуемой стали в результате реализации механизма старения аустенита. Действенным способом упрочнения синтезированной методом SLM аустенитной стали может оказаться применение методов деформационного упрочнения, а также химико-термической обработки, которая приводит к химическому модифицированию поверхностного слоя.

Как показано авторами настоящей работы, эффективное упрочнение и повышение трибологических свойств аустенитных хромоникелевых сталей достигается наноструктурирующей фрикционной обработкой скользящим индентором [1-4], а также комбинацией указанной деформационной обработки с технологией низкотемпературного плазменного азотирования [5-8]. Перспективным представляется использовать указанные модифицирующие обработки для создания на поверхности синтезированной аустенитной стали градиентно упрочненной подложки для последующего нанесения нанокomпозиционных тонкопленочных многослойных покрытий на основе аморфного сверхтвердого алмазоподобного углерода и карбидов титана.

### Выводы

В результате синтеза стали 316L методом SLM формируется аустенитная структура с высокой плотностью дислокаций. Термическая обработка (закалка от 1050 °С, 4-х часовая выдержка при 480 °С), проводимая с целью дегазации, уменьшения количества вакансий и релаксации остаточных напряжений в синтезированном образце, не привела к изменению фазового состава.

В аустенитных зернах наблюдается снижение плотности дислокаций после термической обработки, что вызывает небольшое снижение микромеханических характеристик: микротвердости на 5%, твердости по Мартенсу НМ и твердости вдавливания при максимальной нагрузке  $H_{IT}$  – на 12 и 16% соответственно. Однако в результате термообработки наблюдается рост модуля упругости  $E^*$  на 14%, что свидетельствует об уменьшении пористости стали при высокотемпературном нагреве.

Таким образом термическая обработка не обеспечивает упрочнение синтезированной стали. Для ее эффективного упрочнения перспективным может стать применение наноструктурирующей фрикционной и химико-термической (плазменное азотирование) обработок, а также дополнительное нанесение тонкопленочных покрытий.

### Литература

1. А.В. Макаров, П.А. Скорынина, А.Л. Осинцева, А.С. Юровских, Р.А. Саврай // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2015. №4 (69). С. 80-92.
2. А.В. Макаров, П.А. Скорынина, А.С. Юровских, А.Л. Осинцева // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 12. С. 1300-1311.
3. R.A. Savrai, A.V. Makarov, I.Yu. Malygina, S.A. Rogovaya, A.L. Osintseva // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2017. № 5. P. 43-62.
4. А.В. Макаров, П.А. Скорынина, Е.Г. Волкова, А.Л. Осинцева // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2019. № 12. С. 21-24.
5. А.В. Макаров, Н.В. Гаврилов, Г.В. Самойлова, А.С. Мамаев, А.Л. Осинцева, Р.А. Саврай // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2017. № 2 (75). С. 55-66.
6. A.V. Makarov, G.V. Samoiloa, N.V. Gavrilov, A.S. Mamayev, A.L. Osintseva, T.E. Kurennykh, R.A. Savrai // *AIP Conference Proceedings*. 2017. 1915. 030011. 5 p.
7. N.V. Lezhnin, A.V. Makarov, N.V. Gavrilov, A.L. Osintseva, R.A. Savrai // *AIP Conference Proceedings*. 2018. V. 2053. 040050. 5 p.
8. I.S. Zhidkov, A.I. Kukharenko, A.V. Makarov, R.A. Savrai, N.V. Gavrilov, S.O. Cholakh, E.Z. Kurmaev // *Surface and Coatings Technology*. 2020. V. 386. No. 125492.

# МИКРОСТРУКТУРА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Re-СОДЕРЖАЩЕГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Ш.Х. Мухтаров<sup>1</sup>, В.М. Имаев<sup>1</sup>, А.А. Ганеев<sup>1</sup>, Р.В. Шахов<sup>1</sup>, А.В. Логунов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*ПАО «ОДК-Сатурн», Рыбинск*

shamilm@imsp.ru

**Аннотация.** Для высоколегированного никелевого сплава с повышенным содержанием  $\gamma'$ -образующих элементов, полученного литьем, была разработана деформационно-термическая обработка, позволившая исключить в сплаве дендритную ликвацию и получить однородную мелкозернистую структуру с размером  $\gamma$  зерен  $d=5-10$  мкм. В мелкозернистом состоянии сплав при 1125-1175°C показал сверхпластические свойства. Для мелкозернистых образцов сплава были выполнены эксперименты по сварке давлением при 1150°C. Твердофазное соединение формировалось после деформации на степень не менее 50%. Показано, что помещение между свариваемыми образцами нанокристаллической прокладки из того же сплава облегчает образование сварного соединения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-08-00997.

## Введение

Разработка перспективных авиационных газотурбинных двигателей требует создания новых жаропрочных материалов, в том числе жаропрочных никелевых сплавов, способных работать при повышенных нагрузках и более высоких температурах [1]. Для создания таких сплавов используют компьютерное проектирование. Одной из идей при разработке новых никелевых сплавов является увеличение содержания  $\gamma'$ -образующих элементов (Al, Ti, Nb, Ta) до предельных значений и легирование элементами замещения, эффективно упрочняющими твердый  $\gamma$  раствор, такими как тугоплавкий рений. Рений в количестве обычно 2-6 вес. % в основном используют в монокристаллических сплавах 2-6-го поколения [2-3]; в последние годы было разработано несколько поликристаллических порошковых сплавов, содержащих рений [4-6]. Данные о деформационном поведении и технологических свойствах таких сплавов практически отсутствуют.

В настоящей работе представлены результаты исследований микроструктуры и технологических свойств высоколегированного Re-содержащего никелевого сплава, полученного литьем и подвергнутого деформационно-термической обработке (ДТО). В качестве технологических свойств оценивали сверхпластические свойства и свариваемость под давлением в мелкозернистом состоянии, полученном после ДТО.

## Результаты и обсуждение

Для исследования был взят высоколегированный сплав с номинальным химическим составом: Ni-30(Cr,Co,Re)-12(Al,Ti,Ta,Nb)-7,5(W,Mo) (вес. %). Для этого сплава ранее были разработаны эффективные режимы ДТО [7]. Микроструктурные исследования были выполнены с использованием сканирующей (РЭМ, BSE и SE) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Из мелкозернистого материала, полученного после ДТО, были вырезаны плоские образцы на растяжение с размерами рабочей части  $10 \times 3 \times 2$  мм<sup>3</sup>. Испытания на растяжение проводили на воздухе при температурах  $T=1100-1200^\circ\text{C}$  с начальной скоростью деформации  $\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения  $m$  определяли методом переключения скоростей. Для изучения свариваемости под давлением использовали цилиндрические образцы  $\varnothing 6 \times 8$  мм, приготовленные из мелкозернистого сплава. Свариваемые поверхности перед экспериментом механически полировали, достигая одинаковой шероховатости. Сварку давлением осуществляли в изотермических условиях в среде аргона при  $T=1150^\circ\text{C}$ , используя деформацию сжатием на степень  $\epsilon=20$  и 50% ( $\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>). Эксперименты по сварке давлением проводили также с использованием нанокристаллической (НК) прокладки

толщиной 0,2 мм из того же сплава, полученной кручением под квазигидростатическим давлением (на 5 оборотов) мелкозернистых образцов сплава.

Изучение эволюции микроструктуры при ДТО данного сплава [7], показало, что наряду с формированием мелкозернистой структуры в результате динамической рекристаллизации  $\gamma$  фазы по границам  $\gamma$  зерен происходит коалесценция и выделение некогерентных частиц  $\gamma'$  фазы размером 1-5 мкм, нерастворившихся при ДТО (рис. 1а). Дисперсные когерентные частицы  $\gamma'$  фазы выделяются в объеме  $\gamma$  зерен при охлаждении после ДТО (рис. 1а, б). Кручение под квазигидростатическим давлением при комнатной температуре тонких образцов (дисков  $\text{Ø}10 \times 1$  мм) из мелкозернистого сплава привело к формированию НК (частично фрагментированной) структуры [8].

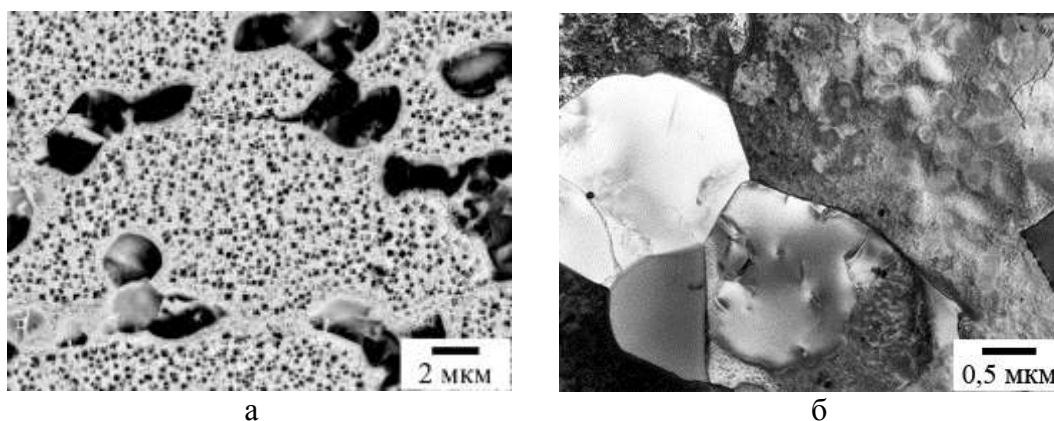


Рис. 1. Микроструктура сплава Ni-30(Cr,Co,Re)-12(Al,Ti,Nb,Ta)-7,5(W,Mo) в мелкозернистом состоянии, полученном после ДТО: РЭМ, BSE (а); ПЭМ (б)

Испытания на растяжение, выполненные для мелкозернистого состояния, показали, что в диапазоне температур 1125-1175°C и  $\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  сплав проявляет все признаки сверхпластичности: высокие относительные удлинения ( $\delta=300-400\%$ ), низкие напряжения течения ( $\sigma_T=10-30$  МПа) и повышенные значения коэффициента скоростной чувствительности ( $m>0,3$ ). При температуре деформации 1175°C размер  $\gamma$  зерен в сплаве увеличивается до 15-20 мкм (рис. 2), что происходит в результате зернограничного проскальзывания и является типичным для сверхпластического поведения сплавов.

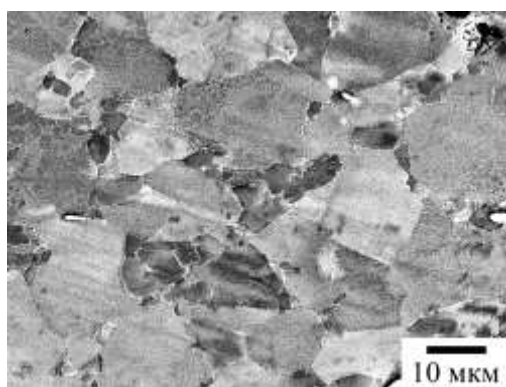


Рис. 2. Микроструктура рабочей части образца сплава Ni-30(Cr,Co,Re)-12(Al,Ti,Ta,Nb)-7,5(W,Mo) после испытания на растяжение при  $T=1175^\circ\text{C}$  и  $\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  (РЭМ, BSE)

Эксперименты по сварке давлением показали, что твердофазное соединение формируется при температуре 1150°C, если степень деформации составляет не менее 50% (рис. 3а). Чтобы уменьшить величину деформации между свариваемыми образцами помещали НК прокладку толщиной 0,2 мм. Использование прокладки уменьшило степень деформации, требуемую для формирования соединения, до 20% (рис. 3б). При сварке давлением размер  $\gamma$  зерен увеличивался, причем более сильный рост отмечался в НК

прокладке, чем в основном мелкозернистом материале. Размер первичной крупной  $\gamma'$  фазы и вторичной дисперсной  $\gamma'$  фазы также увеличивался, причем вторичные выделения  $\gamma'$  фазы в НК прокладке росли сильнее, чем в основном мелкозернистом материале (рис. 3б). По-видимому, более быстрому росту  $\gamma$  зерен и вторичных выделений  $\gamma'$  фазы способствовала высокая степень неравновесности НК структуры.

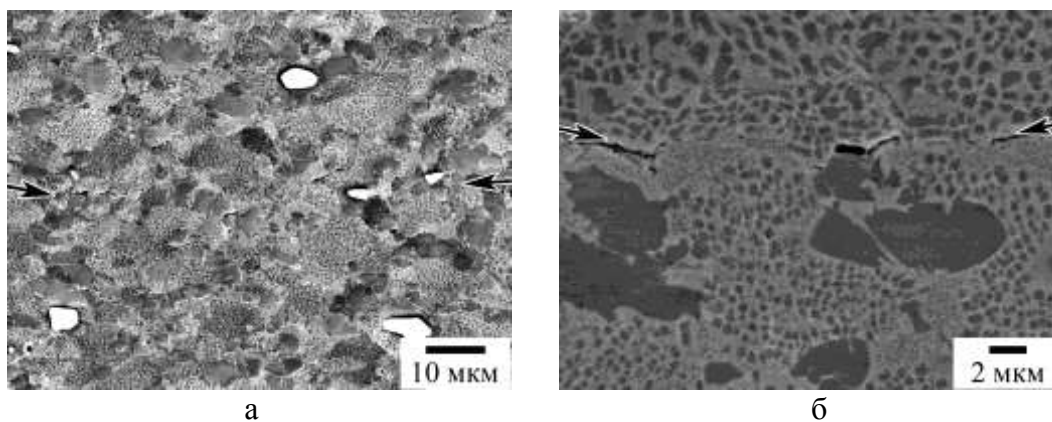


Рис. 3. Микроструктура в зоне сварного соединения при сварке давлением образцов сплава Ni-30(Cr,Co,Re)-12(Al,Ti,Ta,Nb)-7,5(W,Mo) при  $T=1150^{\circ}\text{C}$  и  $\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ : сварка без НК прокладки ( $\epsilon=50\%$ ) (РЭМ, BSE) (а); сварка с НК (верхняя часть) прокладкой ( $\epsilon=20\%$ ) (РЭМ, SE) (б). Зона соединения показана стрелками

### Заключение

Для высоколегированного сплава Ni-30(Cr,Co,Re)-12(Al,Ti,Ta,Nb)-7,5(W,Mo) показано, что наличие мелкозернистой структуры значительно повышает деформируемость при температурах на  $40-100^{\circ}\text{C}$  ниже температуры полного растворения  $\gamma'$  фазы. При температурах  $1125-1175^{\circ}\text{C}$  сплав демонстрировал все признаки сверхпластичности: высокие удлинения ( $\delta=300-400\%$ ), низкие напряжения течения и повышенные значения  $m$  ( $m>0,3$ ).

Эксперименты по сварке давлением обнаружили чрезвычайно трудную свариваемость давлением сплава даже в мелкозернистом состоянии. Сварное соединение удалось получить только после деформации на степень  $\epsilon=50\%$  при  $T=1150^{\circ}\text{C}$  и  $\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . Использование нанокристаллической прокладки между свариваемыми мелкозернистыми образцами улучшило свариваемость и понизило требуемую для формирования сварного соединения степень деформации до  $\epsilon=20\%$ .

### Литература

1. А.В. Логунов. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск: ООО «Издательский дом Газотурбинные технологии», 2017. 854 с.
2. Е.Н. Каблов, Н.В. Петрушин, Е.С. Елютин // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение». 2011. №S2. С. 38-52.
3. 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. TMS, 2000. P. 777-783.
4. Л.Б. Бер, А.М. Казберович // Технология легких сплавов. 2019. №3. С. 16-33.
5. D.P. Mourer, E.S. Huron, K.R. Bain, E.E. Montero, P.L. Reynolds, J.J. Schirra // US Patent 6,521,175, B1 18.02.2003. 9 p.
6. D.P. Mourer, E.S. Huron, D.G. Blackman, K.R. Bain, P.L. Reynolds, J.J. Schirra, T.P. Gabb // EP 1 195 446 A104.10.2000. 15 p.
7. Sh.Kh. Mukhtarov, V.M. Imayev, A.A. Ganeev, R.V. Shakhov, A.V. Logunov // Journal of Physics: Conf. Series. 2019. 1270 012052.
8. Sh. Mukhtarov, R. Shakhov, A. Ganeev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. 672:012048.

# ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ ФИЗИЧЕСКИМ И ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

А.М. Мурзакаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург

Aidar@iep.uran.ru Amurzak@mail.ru

**Аннотация.** Методами дифракции электронов и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения изучены структура, фазовый состав, параметры решетки наночастиц серебра, полученных электрическим взрывом проволоки и химическим методом. Наночастицы серебра, полученные химическим методом имеют только кубическую структуру. Наночастицы серебра, полученные физическим методом имеют кубическую и гексагональную структуры. Существование гексагональной фазы объясняется эффектом закалки. Периоды решетки кубической фазы НЧ Ag в пределах экспериментальной погрешности определения ( $\pm 0,01$  нм), полученных химическим методом и методом электрического взрыва проволоки не отличаются друг от друга.

## Введение

Нанокристаллы серебра широко используются в различных областях (катализ, биологическое обеззараживание, хранение информации, спектроскопия комбинационного рассеяния, как проводники для соединений в микросхемах). Хорошо известно, что физические свойства наночастиц (НЧ) зависят от их микроструктуры. Авторы [1] выявили наличие гексагональной фазы (Ag-4H) в самородках серебра наряду с основной кубической фазой (Ag-FCC). Позже было обнаружено, что фаза Ag-4H иногда наблюдается при характерном размере (размер кристаллитов, толщина плёнки, размер изолированной частицы) меньше 40 нм. Стабильность гексагональной фазы при нормальных условиях часто обсуждается как размерный эффект. В литературе имеются противоречивые сведения о фазовом составе НЧ Ag размером  $< 40$  нм [2-7] и критический размер, по-видимому, сильно зависит от методов синтеза. Одна из наиболее распространенных объяснений стабилизации Ag-4H основана на увеличении давления из-за кривизны поверхности и малого радиуса частиц (эффект Гиббса-Томсона). Это давление может быть причиной стабилизации гексагональной фазы:  $\Delta p = 2\gamma / r$ , где  $\Delta p$  - разность между внешним и внутренним давлением,  $\gamma$  - поверхностная энергия,  $r$  - радиус частицы. Важно отметить, что этот эффект не зависит от способа получения наночастиц. Были предложены и другие механизмы стабилизации Ag-4H. Например, была создана нанотермодинамическая модель появления размерного эффекта полиморфизма (3С и 4Н структур) с учётом вкладов поверхностной энергии и поверхностного давления в общую свободную энергию Гиббса [7]. Термодинамическое объяснение также было использовано для расчета критического размера  $r_c$  для НЧ Ag при разных температурах. Функция  $r_c(T)$  нанокристаллов Ag была получена термодинамическим рассмотрением равенства свободной энергии Гиббса кубической и гексагональной фазы  $G^{FCC}(r, T) = G^{4H}(r, T)$ .

В тезисе доклада представлены результаты подробных исследований морфологии, параметров решетки и кристаллической структуры НЧ Ag, синтезированных химическим методом [8] и методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) [9].

## Результаты анализа

Химическим методом специально были получены наночастицы серебра минимальных размеров. Согласно [10] на начальной стадии восстановления образуются кластеры  $Ag_2^+$ ,  $Ag_4^+$ ,  $Ag_9^+$  и т.д. Возникающие кластеры  $Ag_x$  реагируют с цитратом, после чего происходит их агрегация в более крупные частицы. При достижении критического размера (50-100 атомов или 1-1,5 нм) кластеры практически перестают расти по механизму конденсации. Дальнейший рост кластеров сильно зависит от концентрации цитрата.

Электронная дифракция выбранной области и просвечивающая электронная микроскопия с атомным разрешением (JEM 2100) использовались для определения морфологических и фазовых особенностей НЧ Ag. Калибровка увеличения и определение постоянной микроскопа для измерений дифракции электронов были выполнены с использованием золотой фольги. Обработка и анализ изображений проводились с использованием программы Gatan Digital Micrograph версии 3.9.3, которая позволяла калибровать изображения, применять маски и фильтры, выполнять быстрое преобразования Фурье (БПФ) как всей фотографии, так и выбранных областей, выполнять измерения.

Из ПЭМ изображений НЧ Ag видно, что они имеют сферическую форму. На рисунках видны как отдельные НЧ, так и их агломераты. Электронограммы образцов имеют точечно-кольцевую форму, что свидетельствует о поликристаллической структуре образца. Все НЧ являются кристаллическими, аморфные НЧ не обнаружены. Расшифровка картин дифракции выделенной области в пределах экспериментальной погрешности определения ( $\pm 0,01$  нм) подтвердила кубическую (Fm3m) структуру НЧ Ag полученных химическим методом. У НЧ Ag, полученных методом ЭВП, наряду с основной кубической фазой наблюдаются дополнительные точки слабой интенсивности соответствующие Ag-4Н.

Точное определение фазового состава отдельных наночастиц возможно из анализа картин ПЭМ ВР. На рис.1 а,б,в приведены 3 частицы примерно одинакового размера. На рис. 1а показана НЧ, полученная методом ЭВП. Из БПФ были получены значения межплоскостных расстояний и они соответствуют Ag-4Н. На рис. 1 б, в показаны НЧ полученные химическим методом. Из БПФ получены значения межплоскостных расстояний и они соответствуют Ag-FCC. После БПФ всей картины 1в, наложения маски на БПФ и восстановленное изображение инвертированием отфильтрованного изображения показано на рис. 1г. На этой картине чётко видны кластеры Ag размером от 1 до 1,5 нм и НЧ до 5 нм с кубической структурой. Обработка ПЭМ ВР изображений НЧ Ag, полученные химическим

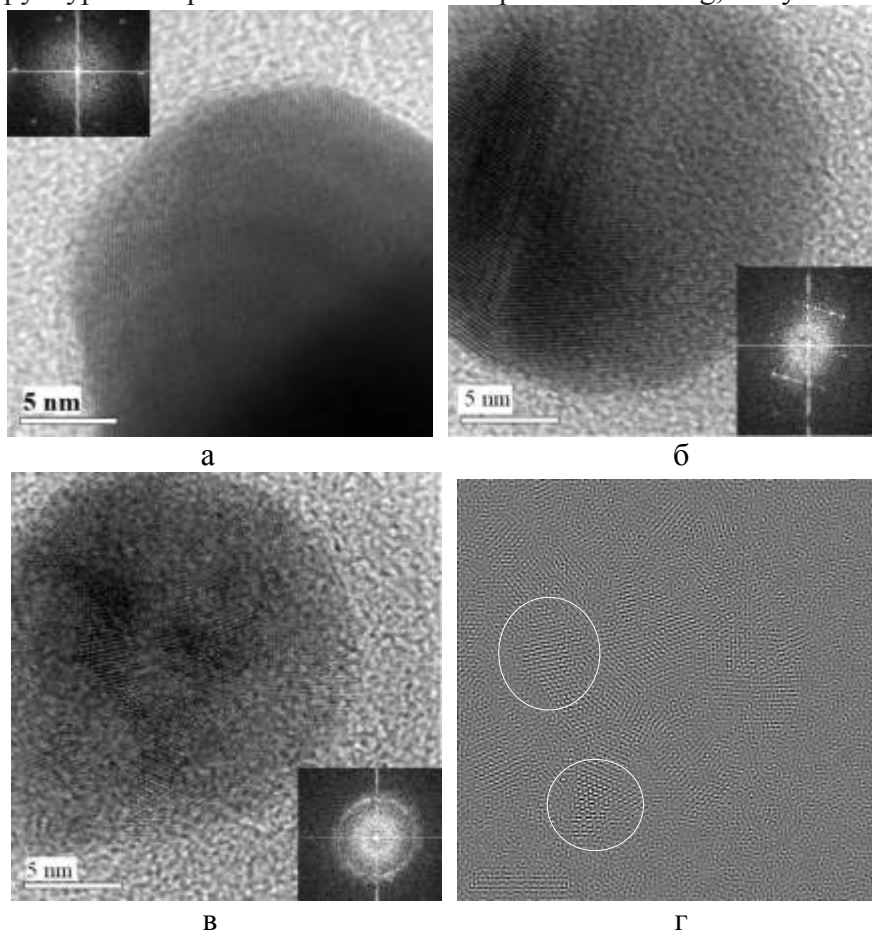


Рис. 1. (а, б, в) ПЭМВР изображения отдельных НЧ Ag и соответствующее БПФ на вставке, (г) отфильтрованное изображение кластеров и НЧ Ag.

методом, показала наличие только кубической фазы. Присутствие Ag-4H у НЧ полученных методом ЭВП невозможно объяснить эффектом Гиббса-Томсона. С другой стороны, как показано в [7], функция  $r_c(T)$  уменьшается с ростом  $T$  и приводит к более высокой термической стабильности Ag-4H, чем Ag-FCC для небольших размеров нанокристаллов Ag при более низких температурах и наоборот. Таким образом, эта модель не согласуется с полученными экспериментальными данными.

Периоды решетки НЧ Ag в пределах экспериментальной погрешности определения ( $\pm 0,01$  нм), синтезированных химическим методом и методом электрического взрыва проволоки не отличаются друг от друга. Установлено, что параметр элементарной ячейки кластеров размером от 1 до 1,5 нм и НЧ Ag не является размерно-зависимой величиной и в пределах погрешности измерений принимает значение, свойственное в массивном состоянии. Полученные результаты противоречат модельным представлениям [10].

### Заключение

Исследования в просвечивающем электронном микроскопе убедительно показали, что НЧ Ag, полученные химическим методом имеют только кубическую структуру. НЧ Ag, полученные методом ЭВП содержат и гексагональную, и кубическую фазы. На основе анализа условий получения НЧ Ag объяснен механизм стабилизации гексагональной фазы при нормальных условиях. Периоды решетки кубической фазы НЧ Ag в пределах экспериментальной погрешности определения ( $\pm 0,01$  нм), синтезированных химическим методом и методом электрического взрыва проволоки не отличаются друг от друга.

### Литература

1. M.I. Novgorodova, A.I. Gorshkov, and A.V. Mokhov, Native silver and its new structural modifications, *Internat. Geology Review*. 23, No 4, (1981) 485–494.
2. A.I. Bublik Electron diffraction study of thin films of silver, *Dokl. Academy of Sciences the USSR*. 1954, vol. 95, pp. 521-524.
3. P. Taneja, R. Banerjee, P. Ayyub, R. Chandra and G. K. Dey Observation of a hexagonal (4H) phase in nanocrystalline silver, 2001 *Phys. Rev. B*, Vol 64, art. No 033405
4. X.H. Liu, J. Luo, J. Zhu Size effect on the crystal structure of silver nanowires. *Nano Lett.* 2006, 6, 408- 412
5. C.H Liang, K. Terabe, T. Hasegawa and M. Aono Formation of Metastable Silver Nanowires of Hexagonal Structure and Their Structural Transformation under Electron Beam Irradiation 2006 *Japan. J. Appl. Phys.* Vol. 45, Part 1, Number 7, pp. 6046-6048
6. A. Singh and A. Ghosh Stabilizing High-Energy Crystal Structure in Silver Nanowires with Under potential Electrochemistry *J. Phys. Chem.* 2008, 112 (10), pp 3460–3463
7. C.C. Yang and S. Li Size-Dependent Phase Stability of Silver Nanocrystals *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112 (42), pp. 16400–16404
8. Kh.Z. Brainina, L.G. Galperin, T.Yu. Kiryuhina, A.L. Galperin, N.Yu. Stozhko, A.M. Murzakaev, O.R. Timoshenkova, Silver nanoparticles electrooxidation: theory and experiment, *J Solid State Electrochem.*, 2012, 16, pp. 2365-2372
9. A. M. Murzakaev, Size Dependence of the Phase Composition of Silver Nanoparticles Formed by the Electric Explosion of a Wire, *Physics of Metals and Metallography*, 2017, Vol. 118, No. 5, pp. 459–465
10. Ю. А. Крутяков, А. А. Кудринский, А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин, Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы, *Российские Химические Обзоры* 77 (3) 233 ± 257 (2008)
11. W. H. Qi, M. P. Wang Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles *Journal of Nanoparticle Research* (2005) 7: 51–57

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ НАГРЕВА ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ НА ОДНОРОДНОСТЬ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**М.С. Болдин, А.А. Попов, Н.Н. Берендеев, А.А. Мурашов, А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*  
boldin@nifti.unn.ru

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследований влияния скоростей нагрева в условиях электроимпульсного плазменного спекания на однородность распределения физико-механических свойств в керамиках на основе оксида алюминия. Методом конечных элементов проведен расчет распределения тепловых полей внутри спекаемой заготовки при различных скоростях нагрева. Проведено сопоставление распределения тепловых полей в спекаемых заготовках и распределения физико-механических свойств в спеченных керамиках.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 20-73-10113).

## Введение

Оксид алюминия является одним из наиболее широко распространенных керамических материалов для широкого спектра конструкционных применений благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности, а также доступности и низкой цены [1,2]. Максимальные значения механических свойств керамик на основе оксида алюминия достигаются при получении изделий с мелкозернистой (субмикронной) структурой.

Эффективным способом получения мелкозернистой структуры в керамиках на основе оксида алюминия является использование новых методов спекания, одним из которых является метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС), в иностранной литературе используются термины «Spark Plasma Sintering» (SPS), «Pulsed Electric Current Sintering» (PECS), «Field-Assisted Sintering» (FAST) [3,4]. Суть метода ЭИПС заключается в контролируемом высокоскоростном нагреве порошкового материала в токопроводящей пресс-форме посредством пропускания последовательности импульсов тока большой мощности. Однако, высокие скорости нагрева могут провоцировать появление существенных градиентов температуры внутри спекаемых материалов и приводить к неоднородному распределению физико-механических свойств в спеченных изделиях. Преодоление этой проблемы позволит перейти от лабораторных исследований к промышленному внедрению технологии электроимпульсного плазменного спекания.

## Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования в работе выступала керамика, изготовленная из порошка оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d_{\text{ср}} \sim 0,2$  мкм) и оксида циркония  $\text{ZrO}_2$  ( $d_{\text{ср}} \sim 0,02$  мкм).

Порошковая композиция  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\%$ вес.  $\text{ZrO}_2$  была получена перемешиванием исходных порошков в планетарной мельнице «FRITSCHE – Pulverisette 6», мелющими телами из стабилизированного оксида циркония в среде изопропилового спирта в течение 6 ч. Частота вращения размольного стакана составляла 150 об/мин. Удаление спирта проводилось при температуре 70 °С в течение 12 ч.

Спекание образцов диаметром  $\varnothing 15$  мм и высотой  $h = 10$  мм проводилось методом ЭИПС в установке «DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Температура процесса спекания измерялась пирометром «Chino IR-AHS2», сфокусированным на внешней поверхности графитовой пресс-формы с наружным диаметром 40 мм.

Величина приложенного давления составляла 70 МПа. Давление прикладывалось до начала стадии интенсивной усадки и поддерживалось постоянным в течение всего процесса.



Точность измерения давления составляла  $\pm 5$  МПа. Спекание проводилось в вакууме 6 Па.

После завершения режима спекания образцы охлаждались в режиме выключенной установки.

Максимальная температура спекания составляла  $T_{\text{спек}} = 1400$  °С. Скорость нагрева в процессе спекания изменялась от 10 °С/мин до 100 °С/мин.

Усадка образцов в процессе спекания контролировалась при помощи прецизионного dilatометра, входящего в состав установки «DR. SINTER model SPS-625». Точность измерения усадки составляла  $\pm 0,004$  мм.

Плотность спеченных образцов ( $\rho$ ) измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA. Точность измерения составляла  $\pm 0,005$  г/см<sup>3</sup>. Теоретическая плотность композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10%вес. ZrO<sub>2</sub> принималась равной  $\rho_{\text{теор}} = 4,12$  г/см<sup>3</sup>, погрешность определения  $\rho/\rho_{\text{теор}}$ , составляла 0,2%.

Микроструктура образцов исследовалась при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490. Средний размер зерен в спеченной керамике вычислялся методом секущих при анализе не менее 200 зерен. Исследования зеренной структуры проводились на изломах с использованием программы GoodGrains. Погрешность измерения среднего размера зерна составляла 0,2 мкм.

Твердость по Виккерсу ( $H_V$ ) измерялась на автоматизированном микротвердомере «Qness Q60» при нагрузке 2 кг (19,6 Н). Трещиностойкость ( $K_{IC}$ ) определялась на основе измерения длин трещин от углов отпечатка индентора Виккерса. Значения  $K_{IC}$  рассчитывались по методу Палмквиста.

Оценка распределения температуры внутри спекаемой заготовки проводилась методом компьютерного моделирования (метод конечных элементов), реализованным на базе пакета ANSYS Workbench.

### Обобщение и анализ экспериментальных результатов

Результат моделирования распределения температурных в условиях нагрева со скоростью 100 °С/мин до 900 °С и последующим нагревом со скоростью 30 °С/мин до 1400 °С приведены на рисунках 1-2. Распределение микротвердости в спеченном образце приведено на рисунке 3.

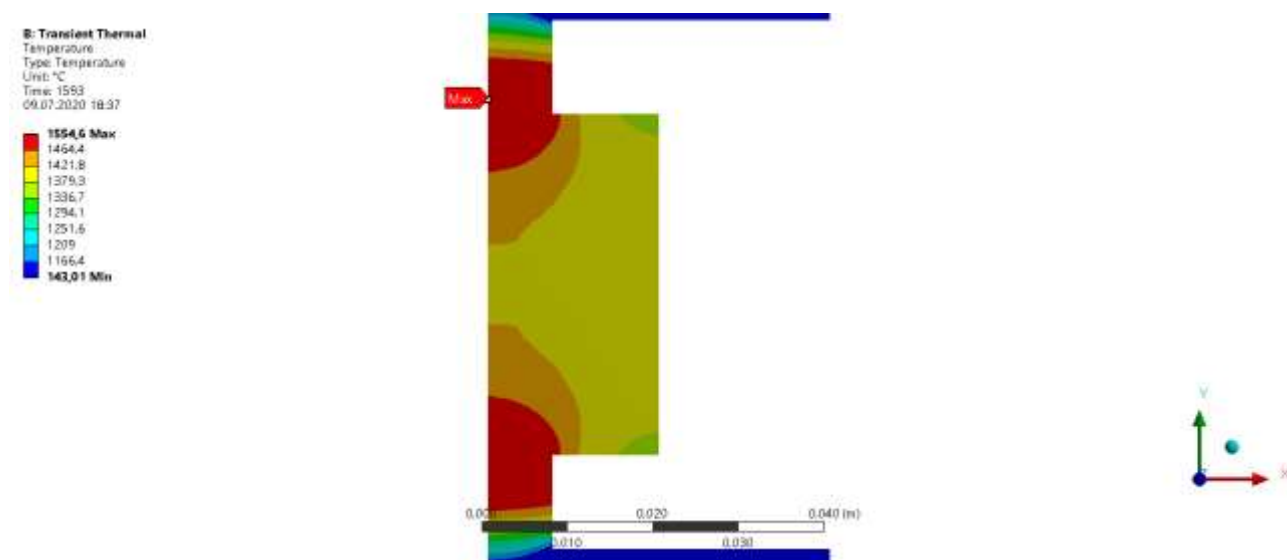


Рис. 1. Результат моделирования распределения температурных полей в графитовой пресс-форме оптимизированной геометрии (половина сечения)

Как видно из рисунка 1, в момент выхода температуры спекания на заданное программой нагрева значение ( $T_{\text{спек}} = 1400$  °С) центральная часть пресс-формы прогревается равномерно до температуры  $T = 1420$  °С.

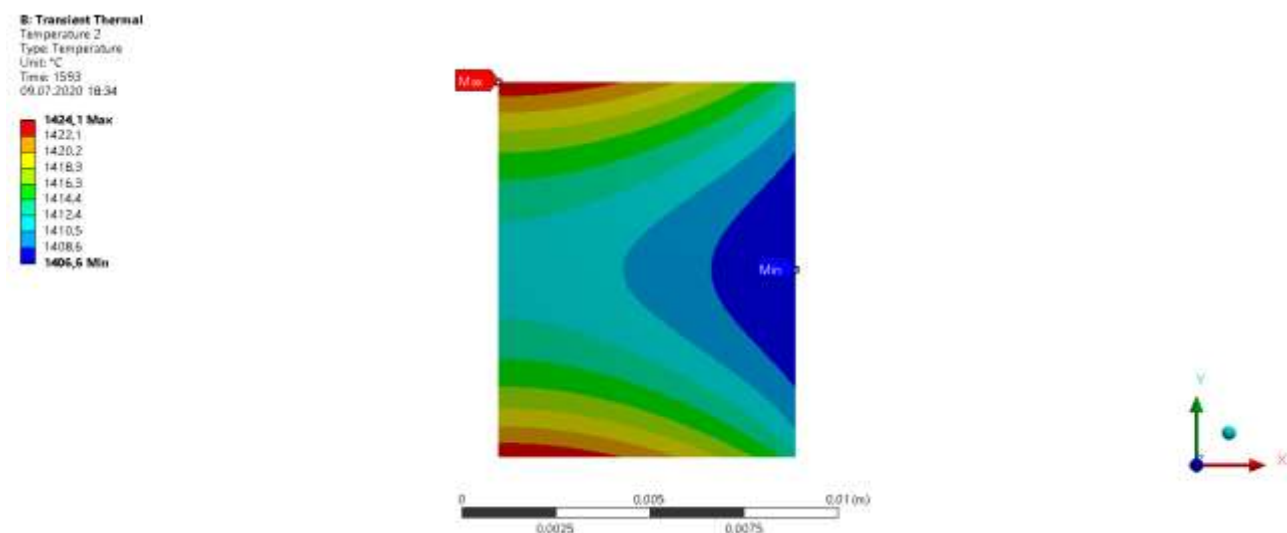


Рис. 2. Результат моделирования распределения температурных полей в спекаемой заготовке (половина сечения)

Как видно из рисунка 2, при нагреве центральной части пресс-формы до  $T = 1420\text{ }^{\circ}\text{C}$  градиент температур внутри спекаемой заготовки, лимитированный теплопроводностью составляет менее  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом, верхняя и нижняя поверхности заготовки имеют максимальную температуру ( $T = 1424\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а боковая поверхность имеет минимальную температуру ( $T = 1406\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

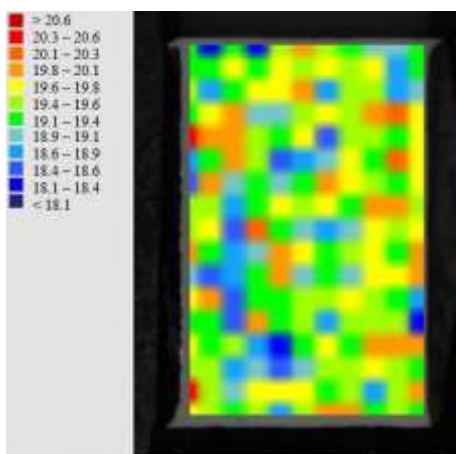


Рис. 3. Распределение микротвердости в спеченной керамике (сечение образца)

Как видно из рисунка 3, спеченная керамика имеет высокую степень однородности микротвердости. Градиент свойств по высоте и диаметру отсутствует.

Среднее значение микротвердости составляет  $H_V = 19,6\text{ ГПа}$ . Среднее значение коэффициента трещиностойкости составляет  $K_{IC} = 4,5\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Относительная плотность спеченной керамики составляет  $\rho/\rho_{\text{теор}} = 0,998$ . Средний размер зерна в спеченной керамике составляет  $d_{cp} = 2,5\text{ мкм}$ .

### Выводы

Использованная в работе методика оценки распределения тепловых полей в спекаемых заготовках показывает удовлетворительное соответствие распределению микротвердости в спеченных керамиках. Оптимизация геометрии используемых пресс-форм и применение режима спекания с изменяемыми скоростями нагрева позволяет получить керамику с высокой степенью однородности.

## Литература

1. Elasser C. Codoping and Grain-Boundary Cosegregation of Substitutional Cations in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Density-Functional-Theory Study / Elasser C., Elasser T. // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88 – № 1 – P. 1-14.
2. Doremus R.H. Diffusion in alumina / Doremus R.H. // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 100 – P. 1-17.
3. Tokita M. Pulse Electric Current Synthesis and Processing of Materials. Part: Development of Advanced Spark Plasma Sintering (SPS) Systems and its Industrial Applications / Tokita M. / ed. Munir Z.A. [et. al.] – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. – 2006. – 314 p.
4. Munir Z.A. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process / Munir Z.A., Quach D.V. // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94 – № 1 – P. 1-19.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ЛИСТОВОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6

**Малышева С.П.<sup>1</sup>, Галеев Р.М.<sup>1</sup>, Сафиуллин Р.В.<sup>1</sup>, Алетдинов А.Ф.<sup>1</sup>,  
Берестов А.В.<sup>2</sup>, Плаксина Е.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup> *ПАО «Корпорация ВСМПО–АВИСМА», В. Салда  
svufa@mail.ru*

**Аннотация.** В работе рассматриваются результаты исследования микроструктуры и механических свойств экспериментальных листовых титановых сплавов ВТ6, полученных по разной технологии (5 состояний). Проведены исследования сверхпластических свойств экспериментальных листов ВТ6 при температурах  $T=800, 850, 900^{\circ}\text{C}$  и скорости деформации  $3 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$ . Исследована микроструктура образцов после испытаний при указанных температурах.

## Введение

ПАО «Корпорация ВСМПО–АВИСМА» является мировым лидером по производству высококачественных полуфабрикатов из титановых сплавов. Большую долю в этом производстве занимают титановые листы. Специалисты ПАО «Корпорация ВСМПО–АВИСМА» активно работают над улучшением качества своей продукции. Они разработали новое поколение листового титанового сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V) с улучшенными сверхпластическими характеристиками и ультрамелкозернистой структурой специально для процесса сверхпластической формовки (СПФ) при пониженных температурах [1]. Также разработан новый более дешевый листовый титановый сплав VST2k, имеющий хорошие технологические свойства для низкотемпературного процесса сверхпластической формовки и диффузионной сварки. [2, 3]. В настоящее время продолжаются работы в ПАО «Корпорация ВСМПО–АВИСМА» по оптимизации механических свойств и микроструктуры в листовых титановых сплавах.

Цель настоящей работы – исследовать микроструктуру и механические свойства экспериментальных листов из титанового сплава ВТ6, полученных по различным режимам для низкотемпературного процесса сверхпластической формовки/диффузионной сварки.

## Результаты исследований

В качестве материала исследования были использованы листы экспериментального листового титанового сплава ВТ6 (5 состояний) толщиной 1 и 1,27 мм производства ПАО «Корпорация ВСМПО–АВИСМА», изготовленные по разной технологии.

Исследование микроструктуры листов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Tescan MIRA 3 LMN» в режиме обратно-отраженных электронов (BSE). Микроструктуру листов в состоянии поставки исследовали в двух взаимно перпендикулярных сечениях листа: в плоскости прокатки листа (плоскость X) и в сечении по толщине листа вдоль направления прокатки (плоскость Y). Механические свойства при растяжении определяли на плоских образцах сечением 5 мм × 1 мм и длиной рабочей части 20 мм. Образцы для исследования вырезали из листов в двух направлениях относительно направления прокатки (вдоль и поперек прокатки). На каждую точку было использовано по 2 образца. Испытания проводились на универсальном динамометре фирмы “INSTRON” модели 5982. Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре и при температурах 800, 850 и 900°C при постоянной скорости деформации  $3 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$ . Для защиты исследуемых образцов от окисления на их поверхность наносили эмаль ЭВТ-26. Микроструктуру в головках деформированных образцов исследовали в двух взаимно перпендикулярных сечениях листа: в плоскости X и Y.

В результате исследования установлено, что для всех пяти состояний сплава ВТ6 микроструктура листов однородная, состоит из первичных  $\alpha$ -зерен и участков  $\beta$ -превращенной структуры. В плоскости прокатки листов зерна  $\alpha$ -фазы имеют

преимущественно глобулярную форму, в другом сечении (плоскость Y) – вытянутую в направлении прокатки форму. Наименьший размер первичных  $\alpha$ -зерен отмечается для листа № 3 (3,8 мкм), наибольший размер – для листа № 4 (7,5 мкм) (Таблица 1). В микроструктуре листа вдоль направления прокатки (плоскость Y) наиболее вытянутые  $\alpha$ -зерна наблюдаются в листе № 1, а наименее – в листе № 3.

Таблица 1 – Размер первичных  $\alpha$ -зерен в листах сплава ВТ6 в состоянии поставки, мкм

Область наблюдения микроструктуры		Лист №				
		1	2	3	4	5
В плоскости прокатки (плоскость X)		5,4	5,2	3,8	7,5	5,0
В плоскости Y	в направлении прокатки	6,8	6,0	3,8	6,8	5,1
	по толщине листа	3,7	3,8	2,9	4,3	3,2
	Коэффициент формы зерен	1,84	1,58	1,31	1,58	1,59

Механические свойства при комнатной температуре листов из сплава ВТ6 в состоянии поставки приведены в таблице 2. Механические характеристики для всех исследованных листов имеют близкие значения. Так минимальное значение  $\sigma_B$  составило 972 МПа для листа № 4, а максимальное 1043 МПа для листа № 5. Минимальное значение пластичности  $\delta$  - 12,3 % в листе № 3, а максимальное 16,7 % в листе № 4. Все механические характеристики исследованных листов значительно выше требований AMS 4911 L. Механические свойства для всех листов имеют слабую плоскостную анизотропию.

Таблица 2 – Механические свойства листов сплава ВТ6 в состоянии поставки

Лист (толщина листа, мм)	Направление вырезки	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
№ 1 (1,27)	НП	994	16,2
	ПП	991	16,1
№ 2 (1,27)	НП	994	14,5
	ПП	1000	14,1
№ 3 (1,0)	НП	997	13,0
	ПП	1015	13,7
№ 4 (1,0)	НП	978	16,6
	ПП	980	15,7
№ 5 (1,0)	НП	1042	14,1
	ПП	1004	13,9
Требования AMS 4911 L		<b>920</b>	<b>8,0</b>

Исследования сверхпластических свойств экспериментальных листов сплава ВТ6 при температурах  $T=800, 850, 900^\circ\text{C}$  и скорости деформации  $3 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$  показали, что все листы проявляют сверхпластические свойства в исследованном температурном интервале. Установлено, что практически для всех состояний листов отмечается небольшое различие в величинах напряжений течения у образцов, вырезанных как в направлении прокатки, так и поперек прокатки, что указывает на слабую плоскостную анизотропию напряжения течения при сверхпластической деформации в исследованном температурном интервале. С увеличением температуры испытаний уменьшаются напряжения течения во всех исследованных листах. Наименьшие напряжения течения при всех температурах испытаний наблюдаются в первом листе.

В таблице 3 приведены величины относительных удлинений ( $\delta$ ) образцов после растяжения до разрыва со скоростью  $3 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$  при температурах 800, 850 и 900°C. Наибольшее относительное удлинение  $\delta$  выявлено в листе № 3 при температурах  $T=800^\circ\text{C}$   $\delta=1063\%$  и при  $T=850^\circ\text{C}$  -  $\delta=813\%$ . Наименьшие значения относительного удлинения наблюдаются в листах № 4 и 5.

Микроструктурные исследования образцов показали, что для всех листов после нагрева до соответствующей температуры (800, 850 и 900°C) и последующем их ускоренном

охлаждении первичные зерна  $\alpha$ -фазы сохраняют форму и размеры. В участках  $\beta$ -фазы образуется «превращенная» структура.

Таблица 3 – Относительное удлинение ( $\delta$ ), % при скорости деформации  $3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

Температура испытания, °С	Направление вырезки	$\delta$ , %				
		Лист 1	Лист 2	Лист 3	Лист 4	Лист 5
900	НП	607	773	613	403	460
	ПП	600	613	613	307	473
850	НП	407	610	813	540	347
	ПП	453	527	650	600	453
800	НП	563	513	793	533	493
	ПП	673	683	1063	533	567

В таблицах 4 и 5 представлен размер первичных  $\alpha$ -зерен и объемная доля первичной  $\alpha$ -фазы в головке листовых образцов до начала испытания на растяжение (значения в числителе) и после испытания до разрыва (значения в знаменателе).

Таблица 4 – Размер первичных  $\alpha$ -зерен в головке образца до / после растяжения, мкм

Т, °С	Лист №				
	1	2	3	4	5
800	5,0 / 5,1	5,0 / 4,9	3,2 / 3,7	6,8 / 6,9	4,5 / 4,3
850	5,2 / 5,3	5,0 / 5,0	3,2 / 4,5	6,5 / 6,0	4,3 / 4,5
900	5,4 / 5,6	5,2 / 5,8	3,8 / 4,8	6,1 / 5,9	4,4 / 4,8

Таблица 5 – Объемная доля  $\alpha$ -фазы в головке образца до / после растяжения, %

Т, °С	Лист №				
	1	2	3	4	5
800	77,6 / 82,1	77,2 / 83,5	73,9 / 81,9	68,0 / 78,7	71,9 / 80,9
850	67,9 / 77,9	68,7 / 78,8	62,9 / 74,5	61,4 / 72,7	61,7 / 74,8
900	50,8 / 58,6	51,2 / 63,7	41,5 / 53,5	38,8 / 47,1	48,5 / 50,8

Видно, что в исследованном интервале температур размер первичных зерен  $\alpha$ -фазы перед началом испытания слабо зависит от температуры нагрева. Объемная доля первичной  $\alpha$ -фазы в листах из сплава VT6 перед началом испытания предсказуемо уменьшается при повышении температуры испытания (таблица 6). После испытаний на растяжение до разрыва образца во всех состояниях листов сплава VT6 отмечается незначительный рост  $\alpha$ -зерен и увеличение объемной доли  $\alpha$ -фазы (таблицы 5 и 6, значения в знаменателе).

Анализ полученных результатов позволил установить, что все исследованные экспериментальные листы из титанового сплава VT6 имеют микроструктуру и механические свойства, пригодные для использования этих листов для низкотемпературного процесса сверхпластической формовки/диффузионной сварки.

### Литература

1. Сафиуллин А.Р., Сафиуллин Р.В., Малышева С.П., Козлов А.Н., Берестов А.В., Галеев Р.М., Валиахметов О.Р. Исследование технологических свойств титанового сплава Ti-6Al-4V. Часть 1. Микроструктура и механические свойства. Письма о материалах. 2016. Т. 6. № 4 (24). с. 281-285.
2. Сафиуллин Р.В., Галеев Р.М., Мухаметрахимов М.Х., Хазгалиев Р.Г., Малышева С.П., Мулюков Р.Р., Козлов А.Н., Берестов А.В., Ледер М.О. Новый листовой титановый сплав VST2k для низкотемпературного процесса СПФ/ДС. Титан. 2016. № 3 (53). с. 47-54.
3. Safiullin R., Malysheva S., Galeev R., Mukhametrakhimov M., Khazhaliev R., Berestov A. Comparison of technological properties of sheet titanium alloys VT6 and VST2k. Solid State Phenomena ISSN: 1662-9779, Vol. 306, pp 33-41, 2020 Trans Tech Publications.

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ МЕДИ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПАЛЛАДИЯ И СЕРЕБРА

**Е.Г. Волкова, О.С. Новикова, А.Е. Костина, А.В. Глухов**

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

**Аннотация.** Проведено исследование микроструктуры, механических и электрических свойств сплавов Cu-Pd с содержанием палладия менее 10 ат.% и тройных сплавов Cu-Pd-Ag с 5 ат.% серебра. Установлено, что прочностные свойства сплавов Cu-Pd возрастают с повышением содержания палладия, одновременно увеличивается температура рекристаллизации. Введение серебра приводит к дальнейшему повышению прочности практически без изменения электропроводности. Обнаружена температурная аномалия: отжиг деформированных сплавов Cu-Pd-Ag в интервале 200-300°C приводит к дальнейшему росту их прочностных свойств. Показано, что эффект не связан с количеством палладия в тройных сплавах и обусловлен только наличием серебра.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00532.

## Введение

Пересыщенные твердые растворы на основе системы Cu-Ag демонстрируют высокие прочностные свойства, приемлемую пластичность и низкое удельное электросопротивление. Такое оптимальное сочетание функциональных свойств позволило применять эти сплавы на практике. Однако, поиск путей дальнейшего повышения прочностных свойств сплавов на основе меди без потери ими электропроводности – важная научно-практическая задача.

Ранее мы показали [1], что введение в медь даже небольшого количества палладия (менее 10 ат.%) приводит к значительному повышению прочности (вследствие твердорастворного упрочнения и измельчения зерна), повышает температуру рекристаллизации и улучшает коррозионные свойства. Возникает предположение, что твердые растворы палладия в меди можно использовать как матрицу для дополнительного упрочнения ее серебром. Реализация этой идеи может привести к получению востребованных промышленностью высокопрочных коррозионностойких сплавов Cu-Pd-Ag с достаточно высокой электропроводностью.

Целью этой работы является изучение структуры и физико-механических свойств бинарных сплавов Cu-Pd (с содержанием палладия от 0 до 8 ат.%) и тройных сплавов на их основе Cu-3Pd-5Ag и Cu-5Pd-5Ag (ат.%).

## Материалы и методы

Сплавы выплавлялись из меди, палладия и серебра чистотой 99.98, 99.99 и 99.99%, соответственно. Выплавка производилась в вакууме  $10^{-2}$  Па с разливкой в графитовый тигель. Составы полученных сплавов были проконтролированы с использованием микроанализатора JEOL JCSA-733. Всего было выплавлено 5 бинарных сплавов Cu-Pd (с содержанием палладия 1.5; 3.0; 4.5; 5.9 и 8.0 ат.%Pd) и два тройных сплава Cu-3Pd-5Ag и Cu-5Pd-5Ag (ат.%). Для сопоставления структуры и свойств также изучались образцы чистой меди.

Слитки диаметром 5 мм гомогенизировались при температуре 800°C в течение 3 часов с последующим охлаждением в воде, после чего они разделялись на две части. Одна часть слитка подвергалась волочению до получения проволоки Ø 1.5 мм (образцы для механических испытаний) и Ø 0.25 мм (для резистометрии). Другая часть слитка прокатывалась до получения пластины толщиной 0.3 мм, из которой нарезались образцы для рентгеноструктурного анализа (РСА) и измерения микротвердости. Некоторые образцы подвергались волочению и прокатке после выдерживания в ванне с жидким азотом в течение 30 секунд (при этом валки и фильеры имели комнатную температуру). Часть деформированных проволок и пластин отжигалась при температуре 700°C в течение 1 часа с

последующей закалкой в воде. Таким образом, в работе изучались образцы, находящиеся в трех структурных состояниях: закаленном, деформированном при комнатной температуре и подвергнутых деформации при пониженной температуре.

Как известно, истинная деформация определяется по формуле:  $\epsilon = \ln(S_0/S_f)$ , где  $S_0$  and  $S_f$  – соответственно, исходная и конечная площади поперечного сечения образца [2]. Таким образом, в нашей работе образцы для механических испытаний  $\varnothing 1.5$  мм были деформированы на  $\epsilon=2.4$ , истинная деформация тонких проволок  $\varnothing 0.25$  мм для резистометрии составляла:  $\epsilon=6.2$ , пластинчатые образцы толщиной 0.3 мм имели:  $\epsilon=2.8$ .

Электросопротивление образцов измеряли четырехконтактным методом при постоянном токе 20 мА. Микротвердость по Виккерсу определяли на твердомере ПМТ-3 с использованием нагрузки 20 г и временем выдержки 30 сек. Механические испытания на растяжение проводили на разрывной машине Instron 5982; длина рабочей части образцов составляла 30 мм, скорость растяжения: 3 мм/мин. Данные рентгеновской диффрактометрии получали на приборе DMAX 2200 (Rugaku) в Cu K $\alpha$  излучении, которое было монохроматизировано графитовым монокристаллом.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

**Бинарные сплавы Cu-Pd.** Как известно, пластическая деформация металлов и сплавов вызывает повышение их электросопротивления. Это вызвано увеличением в материале различных центров рассеяния (дислокаций, точечных дефектов, дефектов упаковки и др.). В качестве примера на рис. 1 хорошо видно, что с увеличением деформации электросопротивление предварительно закаленного образца меди возрастает приблизительно на 4%.

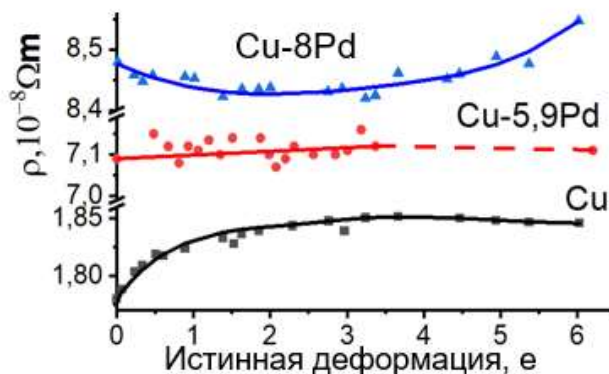


Рис. 1. Зависимость электросопротивления от величины истинной деформации закаленных образцов чистой меди и сплавов Cu-Pd с разным содержанием палладия

Однако, зависимости электросопротивления, полученные при деформации исходно закаленных сплавов Cu-8Pd и Cu-5.9Pd, существенно отличаются от поведения меди. Действительно, на начальных стадиях деформации электросопротивление сплава Cu-8Pd даже несколько снижается. Такое поведение характерно для упорядочивающихся сплавов, поэтому полученная для сплава Cu-8Pd зависимость не вызывает удивления: на фазовой диаграмме этот сплав помещен в двухфазную ( $A_1+L_2$ ) область. Закалка упорядочивающихся сплавов приводит к формированию в них сильного ближнего порядка. Кластеры ближнего порядка являются эффективными центрами рассеяния электронов, вследствие чего электросопротивление закаленного сплава несколько превышает электросопротивление этого же сплава после небольшой деформации (на  $\epsilon \approx 1.0 \div 3.0$ ). Природа этой аномалии заключается в том, что деформация разрушает ближний порядок, что вызывает снижение электросопротивления. Продолжение деформации приводит к увеличению в образце центров рассеяния, вследствие чего его электросопротивление



начинает расти. Именно по причине формирования при закалке сильного ближнего порядка, зависимость электросопротивления от деформации сплава Cu-8Pd на рис. 1 имеет параболический вид.

В свою очередь, зависимость электросопротивления от величины деформации, полученная для сплава Cu-5.9Pd, имеет вид почти горизонтальной прямой. Полученная зависимость не подтверждает формирования в этом сплаве твердого раствора (как это следует из фазовой диаграммы). Скорее, этот результат можно объяснить тем, что степень ближнего порядка в сплаве Cu-5.9Pd значительно ниже, чем в сплаве Cu-8Pd. В этом случае в ходе деформации также происходит разрушение кластеров ближнего порядка и генерация новых дефектов. Однако, если вклады в изменение электросопротивления от этих процессов соизмеримы, общее электросопротивление материала в ходе деформации будет оставаться практически неизменным.

**Сплавы Cu-Pd-Ag.** Проведенное исследование показало, что введение серебра в медно-палладиевую матрицу приводит к значительному повышению прочностных свойств. Более того, обнаружена температурная аномалия: прочностные свойства предварительно деформированных сплавов Cu-Pd-Ag растут в ходе низкотемпературных отжигов (рис. 2). Исследованием установлено, что обнаруженная аномалия не зависит от количества палладия в сплаве и определяется исключительно содержанием серебра. Природа этой аномалии известна: низкотемпературный отжиг приводит к распаду пересыщенного твердого раствора с выделением на дефектах (дислокациях, границах двойников и др.) частиц новой фазы (на основе серебра). На рис. 2 хорошо видно, что предварительная криодеформация приводит к значительному возрастанию прочностных свойств и более четкому проявлению аномалии.

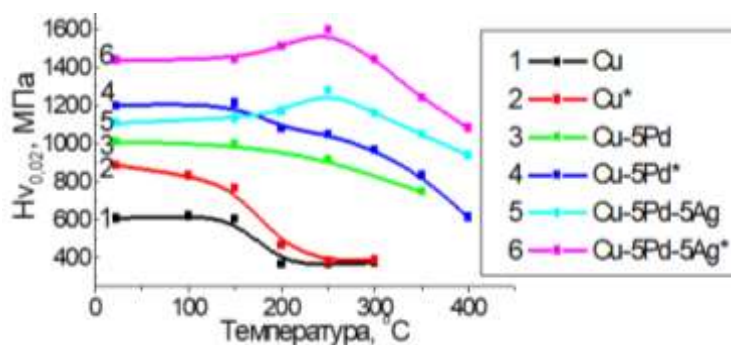


Рис. 2. Зависимости микротвердости от температур отжига деформированных образцов меди (кривые 1, 2), сплавов Cu-5Pd (3, 4) и Cu-5Pd-5Ag (5, 6). Образцы 1, 3 и 5 деформировались при комнатной температуре; образцы 2, 4 и 6 перед деформированием охлаждались в жидком азоте. Продолжительность отжигов составляло 1 час

### Заключение

Поскольку сплав Cu-5.9Pd помещен на фазовой диаграмме Cu-Pd в область твердых растворов, полученные в работе результаты вызывают необходимость проведения дальнейших исследований малолегированных сплавов медь-палладий с целью уточнения положения температурно-концентрационных границ на фазовой диаграмме. Набор высоких физико-механических свойств, полученных в ходе исследования сплавов Cu-Pd-Ag, позволяет рассматривать их в качестве перспективных высокопрочных проводников электрического тока.

### Литература

1. О.С. Новикова и др. // Неорганические материалы. 2019. Т.55, № 2. С. 133-142.
2. F. Wang et al. // Materials and Design. 2017. V.126. P.64-72.

# НАНОВИСКЕРЫ ОКСИДА МЕДИ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМЫ РОСТА

Е. Подлеснов<sup>1</sup>, Н.В. Чиркунова<sup>1,2</sup>, М.В. Дорогов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Тольяттинский государственный университет, Тольятти  
maxim@tltsu.ru

**Аннотация.** В работе представлено детальное исследование структуры нановискеров и процессов, сопровождающих их рост при термическом окислении. Структура нановискеров исследовалась методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракцией. Показана роль внутренних напряжений в подложке на рост нановискеров, проведены расчеты напряженного состояния для различных конфигураций системы медь/оксид меди. Изучены сорбционные, каталитические, электрохимические и механические свойства нановискеров оксида. Показаны области практического применения нановискеров оксида меди для систем очистки воды и литиевых аккумуляторов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-72-10112.

## Введение

Первые сообщения о наблюдении роста нановискеров оксида меди при термическом окислении меди можно встретить в работах 50-х г. прошлого века [1 – 2]. Это явление оказалось простым и эффективным способом получения нановискеров оксида меди, которые уже сейчас широко используются в различных областях, таких как фотокатализ [3], солнечные панели [4], литиевые аккумуляторы [5] и др. Однако до сих пор не решен вопрос селективного метода получения таких нановискеров. Для разработки селективного метода (например, по размерам) получения нановискеров в процессе термического окисления необходимо ясное понимание природы процессов, сопровождающих образование и рост нановискеров. Существует множество феноменологических моделей, описывающих рост вискероидов: дислокационные, диффузионные, стресс-стимулированные и др. [6 – 9]. Обобщая известные факты и факторы, указанные в упомянутых выше моделях, следует отметить, что термическое окисление – это сложный процесс и для понимания его природы и моделирования необходимо учитывать взаимосвязь отдельных процессов (диффузия, термическое расширение, фазовые превращения и напряженное состояние). Хемомеханический подход к данной проблеме позволяет учитывать влияние напряженного состояния на химические процессы, в частности фазовые превращения: медь – оксид меди.

В наших предыдущих работах [3], [6] мы оценивали напряженное состояние в процессе отжига для сплошных электролитических покрытий, нанесенных на сетчатую подложку и отдельных частицах. Отметим, что экспериментально наблюдается рост вискероидов не только на цилиндрических или сферических объектах типа ядро-оболочка. Поэтому в данной работе нами сделана оценка напряжений в плоских слоях меди, подвергнутых термическому окислению.

## Моделирование и исследование процессов, сопутствующих росту нановискеров при термическом окислении

Во время процесса окисления оксидная пленка и подложка могут моделироваться как система тонкая пленка / подложка с движущейся границей, как показано на рисунке 1. Для простоты и в силу симметрии задачи будем рассматривать половину системы.

Предполагается, что оксидная пленка хорошо связана с подложкой. Учитывая геометрическую симметрию системы, деформация в оксиде и подложке удовлетворяет условию совместности.

Проанализировав три стадии окисления, нами предложено уравнение хемомеханики в безразмерной форме:

$$\begin{cases} \dot{\tilde{t}} = \frac{B\beta\Delta C}{\tilde{t}} e^{\tilde{\alpha}\tilde{\sigma}} \\ (M(1 - \tilde{t}) + \tilde{t})\dot{\tilde{\sigma}} + (A(1 - \tilde{t}) + \frac{\tilde{\sigma}}{1 - \tilde{t}})\tilde{t} = 0 \end{cases}$$

где  $M = \frac{M_c}{M_{CO}}$ ,  $A = \frac{M_c D_{CO} T}{\sigma_0}$ ,  $B = \frac{R_S^2}{T^2}$ ,  $\tilde{\alpha} = \frac{\alpha \Omega \sigma_0}{R\theta}$ ,  $\tilde{\sigma} = \frac{\sigma_{CO}}{\sigma_0}$ ,  $\tilde{t} = \frac{t}{T}$ ,  $M_C$  и  $M_{CO}$  – двуосный модуль медного основания и слоя оксида меди соответственно,  $D_{CO}$  – коэффициент, зависящий от микроструктуры оксида,  $\beta$  – коэффициент, учитывающий вещество и реакцию (окисление меди),  $\Delta C$  – разность концентрации кислорода на границе газ/оксид и оксид/медь,  $\alpha$  – положительная безразмерная константа,  $\Omega$  – молярный объем кислорода,  $R$  – газовая постоянная,  $\theta$  – температура.

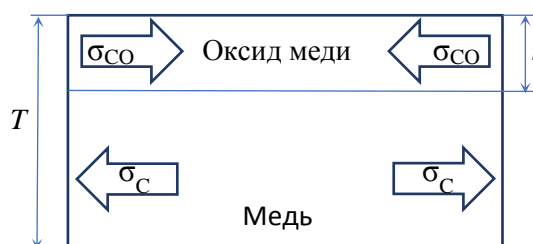


Рис. 1. Схема напряженно-деформированного состояния в системе слой оксид меди/медь  $t$  – толщина оксидной пленки как функция времени,  $\sigma_{CO}$  и  $\sigma_C$  – среднее двухосное напряжение в оксидном слое и меди,  $T$  – начальная толщина образцов относительно симметричной оси

Начальные условия задачи записаны в виде:

$$\begin{cases} \tilde{t} = 0 \\ \tilde{\sigma} = 0 \end{cases}$$

Для численных расчетов выбраны следующие параметры:  $M = 0,8$ ,  $A = 500$ ,  $B = 500$ ,  $\tilde{\alpha} = 2,5$ ,  $\beta\Delta C = 1,6 \cdot 10^{-7}$ . Результаты расчетов представлены на рисунке 2.

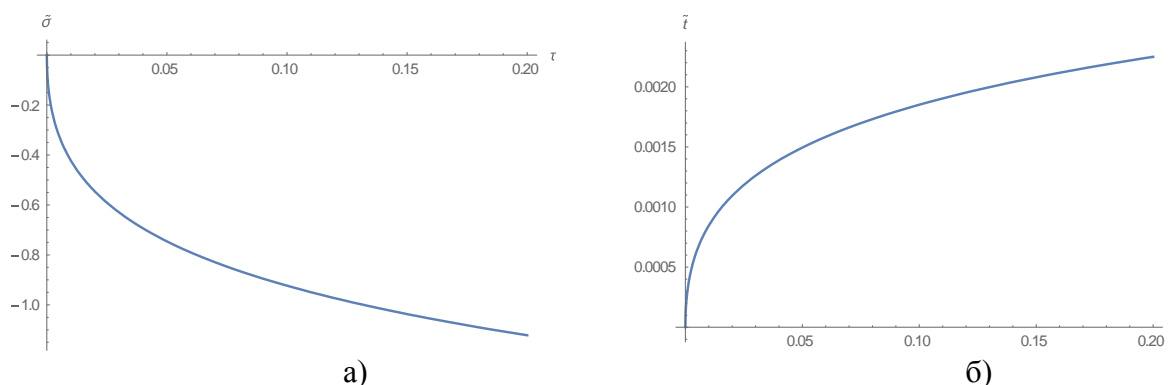


Рис. 2. Кинетика окисления плоского образца меди:

а – безразмерное напряжение в оксидном слое от безразмерного времени,  
б – безразмерная толщина оксидного слоя от безразмерного времени

Записывая начальные условия, можно учесть дефектную структуру, например, указать напряжения дефектов, присутствующих в образце.

Экспериментальный анализ фазовых превращений, сопутствующих росту нановискеров проводился методом рентгеновской дифракции и электронной микроскопии поперечных срезов. Для термического окисления полученных в ходе электролитического

осаждения медных покрытий применяли муфельную печь с программируемым шаговым терморегулятором.

Для изучения морфологии образцов методами сканирующей электронной микроскопии использовались микроскопы JEOL - JCM-6000 и TESCAN Mira-3. Фазовый состав определялся рентгенофазным анализом на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. При исследованиях для каждого образца делался один обзорный снимок в диапазоне  $20^{\circ}$ – $120^{\circ}$  с шагом  $0.02^{\circ}$  и скоростью сканирования  $2^{\circ}$ /мин. Использовалась рентгеновская трубка с медным анодом мощностью 1.5 кВт, напряжение трубки устанавливалось 30 кВ, а сила тока – 30 мА.

Согласно теории реакционной диффузии при окислении меди на воздухе с самого начала процесса формируется двухфазная диффузионная зона, состоящая из слоев  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . При формировании двухфазной диффузионной зоны толщина слоя фазы  $\text{CuO}$  намного меньше толщины слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  и она растет со скоростью почти на порядок меньшей, чем скорость роста слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Вероятно, это является причиной того, что на начальных этапах взаимодействия, когда толщина диффузионной зоны небольшая, обнаружить фазу  $\text{CuO}$  рентгенофазовым анализами не удается. Однако о наличии фазы  $\text{CuO}$  на поверхности, начиная с самого начала окисления, можно судить по характерному для  $\text{CuO}$  черному цвету образца. Этот цвет поверхности сохраняется и при длительном окислении, когда наличие фазы  $\text{CuO}$  фиксируется также рентгенофазовым анализом. Таким образом, можно утверждать, что окисление меди при атмосферном давлении воздуха начинается с образования на поверхности образца тончайшего слоя фазы  $\text{CuO}$ . Вслед за ним, между слоем  $\text{CuO}$  и металлической подложкой формируется фаза  $\text{Cu}_2\text{O}$ , которая во всех случаях является основным продуктом окисления и растет с намного большей скоростью, чем фаза  $\text{CuO}$ .

### Выводы

Выявлено, что заметный выход двухвалентного оксида меди  $\text{CuO}$  при скорости нагрева  $15^{\circ}$ /мин начинает образовываться при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ . В это время помимо роста вискерообразования происходит активный рост слоя  $\text{CuO}$ . Однако температура начала образования вискерных структур –  $250^{\circ}\text{C}$ .

В целом температура и длительность процесса термической обработки оказывают существенное влияние на окисление меди. Выявлено, что при окислении меди на воздухе с самого начала процесса формируется двухфазная диффузионная зона, состоящая из слоев  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . Из них первичной является фаза  $\text{CuO}$ . При этом окисление меди сопровождается интенсивным ростом лишь фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Предложенные уравнения хемомеханики позволяют оценивать напряженное состояние подложки при росте нановискерообразования в процессе термического окисления.

### Литература

1. J.M. Cowley // J. Electrochem. Soc., 1954. Vol. 101. No. 6. P. 277.
2. E.A. Gulbransen, T.P. Copan, K.F. Andrew // J. Electrochem. Soc. 1961. Vol. 108. No. 2. P. 119.
3. M. Dorogov et al. // Mater. Sci. Technol. 2018. Vol. 34. No. 17. Pp. 2126–2135.
4. Q. Zhang et al. // Prog. Mater. Sci. 2014. Vol. 60. No. 1. Pp. 208–337.
5. Е. Подлеснов, Н.В. Чиркунова, М.В. Дорогов // Advances in science and technology. 2020. Pp. 112–114.
6. M.V. Dorogov et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 346. Pp. 423–427.
7. R. Mema et al. // Chem. Phys. Lett. 2011. Vol. 512. No. 1–3. Pp. 87–91.
8. U. Lindborg // Acta Metall. 1976. Vol. 24. No. 2. Pp. 181–186.
9. J. D. Eshelby // Phys. Rev. 1953. Vol. 91. No. 3. Pp. 755–756.

# ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ (ОКСИДОВ) НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

К.Ф. Рудницкий, В.И. Овчинников, Л.В. Судник, И.Н. Казаневская

*ОХП «Научно- исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством» Государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа», Минск, Беларусь*  
impuls@bn.by

**Аннотация.** Создание новых композиционных материалов и изделий из них с использованием современных высокотехнологичных процессов постоянно вызывает интерес из-за необходимости повышения уровня свойств и снижения затрат на их изготовление. В работе представлены результаты влияния мелкодисперсных порошковых композиций на основе карбида кремния, окиси алюминия на структуру и свойства композиционного материала на основе полимерной матрицы.

## Введение

Двадцать первый век по праву называют веком композиционных материалов, поскольку природные и даже синтетические материалы в их естественном виде уже не удовлетворяют требования научно-технического прогресса [1, 2].

Проблемы описания взаимосвязи «структура - свойства» для композиционных материалов обусловлены сложностью структуры их компонентов и необходимостью оценки их взаимодействия на микро- и наноуровне. Так, экспериментально установлено, что на величину модуля упругости материала помимо состава компонентов оказывает влияние физико – химическое взаимодействие между матрицей и наполнителем [3, 4].

Возможности полимерных композиционных материалов до конца не изучены и не исчерпаны, что позволяет получать материалы на основе полимерных матриц с новыми повышенными свойствами.

Цель работы – изучение влияния дисперсных керамических частиц (оксидов) на структуру и свойства композиционного материала на основе полимерной матрицы.

## Материалы и методики исследования

*Матрица.* В качестве матричного материала использовали эпоксидные смолы. Достоинствами эпоксидных смол являются их достаточно высокие механические свойства: модуль упругости при растяжении – 1,9 – 5,0 ГПа; прочность при растяжении – 27,4 – 140 МПа; удельная ударная вязкость – 2,9 – 24,5 кДж/м<sup>2</sup>; химическая стойкость, высокие диэлектрические свойства.

*Наполнители.* Наполнители воспринимают основную долю нагрузки композиционных материалов. Чем выше прочность и модуль упругости наполнителя, тем выше прочность и жесткость композиционного материала [5], в качестве наполнителей выбраны: нанопорошки оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и диоксида кремния SiO<sub>2</sub> (удельная поверхность 139,5 м<sup>2</sup>/г, средний размер частиц около 100 нм).

## Исследование влияния нанодисперсных керамических частиц на структуру и свойства композиционного материала на основе полимерной матрицы

Механические свойства композиционного материала определяются соотношением свойств наполнителя и матрицы, а также прочностью связи между ними [5]. Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы, их соотношения, распределения наполнителя в матрице можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств.

В работе использовали нанопорошки диоксида кремния SiO<sub>2</sub> и оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (средний размер частиц около 100 нм), наноструктура порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлена на рисунке 1.

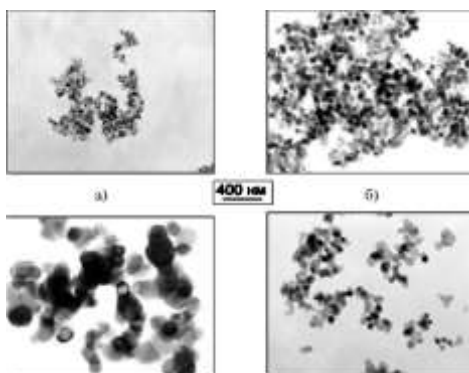
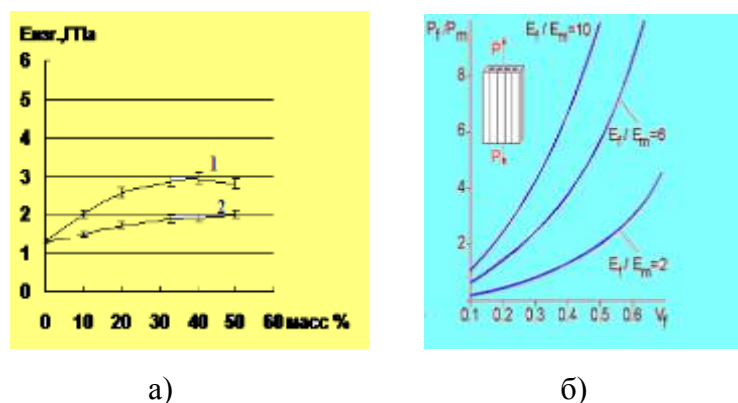


Рисунок 1 - Наноструктура порошка  $Al_2O_3$  применяемого в качестве наполнителя КМ.

При исследовании упругих свойств композитов на базе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и полиэтиленполиамина (отвердителя) с наполнителями из наноразмерных порошков  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , для сравнения с теоретическими расчетами, были изготовлены образцы с добавлением различной объемной концентрацией нанопорошков в интервале от 0 % до 40 %. Для равномерного распределения порошков при перемешивании смолы ЭД-20 с отвердителем, эпоксидную смолу нагревали на «водяной бане» - с температурой 50 - 60 °С и далее полученная смесь подвергалась вакуумированию (при давлении 0,01 атм.) в течение 15 минут. Образцы заливались в специальные формы, изготовленные из полистирола. Полученные из эпоксидной смолы образцы с наполнителем в дальнейшем подвергались механической обработке (шлифовке). Предел прочности на растяжение и модуль упругости Юнга определялись с помощью машины для прочностных испытаний материалов Zwick/Roell Z005 (Германия).

На рисунке (2, а) представлена экспериментальная зависимость модуля упругости от объемной концентрации нанопорошков  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . На рисунке (2, б) показано соотношение между нагрузкой, передающейся на частицу  $P_f$  и матрицу  $P_m$ , в зависимости от объемного содержания наполнителя  $V_f/V_m$ , и отношения модулей упругости  $E_f/E_m$ .

При увеличении концентрации наполнителя от 0 до 15 % наблюдается рост механических характеристик, которые максимальны при содержании наполнителя 15 %. Изменение модуля упругости при этом составило 23 %. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя дальнейшего роста упомянутых характеристик не наблюдалось. Высокое содержание наполнителя ухудшают свойства гетерогенного материала, поскольку наполнитель сам обуславливает концентрацию напряжений в матрице.



а) зависимость  $E_{изг}$  от содержания компонентов наполнителя, масс %;  
 б) зависимость  $P_f/P_m$  от объемного содержания наполнителя и отношения  $E_f/E_m$  и  $V_f/V_m$   
 1- наполнитель порошок  $SiO_2$  (80-100 нм); 2- наполнитель порошок  $Al_2O_3$  (80-100 мкм)

Рисунок 2 - Зависимость модуля упругости композита от содержания наполнителя

Полученные в результате исследований свойства композитов на основе полимерной матрицы из эпоксидной смолы в зависимости от содержания нанонаполнителей приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наполнитель	Свойства	Содержание нанонаполнителя, масс. %			
		10	20	30	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	σ <sub>н</sub> , МПа	240	250	270	290
	ε, 10 <sup>6</sup> , Гц	5,6	6,3	6,5	7,2
	ρ, ом·м	10 <sup>13</sup>	2·10 <sup>14</sup>	3·10 <sup>14</sup>	7·10 <sup>14</sup>
SiO <sub>2</sub>	σ <sub>н</sub> , МПа	190	210	240	270
	ε, 10 <sup>6</sup> , Гц	7,4	8,2	8,3	9,6
	ρ, ом·м	5·10 <sup>13</sup>	9·10 <sup>13</sup>	2·10 <sup>14</sup>	6·10 <sup>14</sup>

### Заключение

Свойства композиционных материалов на основе полимерной матрицы из эпоксидной смолы с нанонаполнителями порошками SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяются свойствами и количественным соотношением полимерной матрицы и наполнителей, при этом, *чем выше дисперсность, тем меньше должно быть содержание наполнителей*, что характерно для наноразмерных наполнителей.

### Литература

- 1 Ениколопян, Н. С. Композиционные материалы – материалы будущего [Текст]/ Н. С. Ениколопян // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – 1976. – Т. 23, № 3. – С. 243-245.
- 2 Липатов, Ю. С. Будущее полимерных композиций [Текст]/ Ю. С. Липатов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 135 с.
- 3 Плескачевский, Ю. М. Актуальные проблемы развития науки о полимерах [Текст] / Ю. М. Плескачевский // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты-98»: сб. трудов. – ИММС НАН Б. – Гомель, 1998. – С. 4-19.
- 5 Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст]/ Пер. с англ. Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски// М.: Химия - 1981. - 145 с.

# ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СОСТОЯНИЯ НА СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 6061

**Е.В. Бобрук**<sup>1,2</sup>, **М.Ю. Мурашкин**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*

e-bobruk@yandex.ru

**Аннотация.** В данном исследовании представлен ультрамелкозернистый алюминиевый сплав 6061 системы Al-Mg-Si с размером зерен 350 нм и регламентированным распределением выделений вторичной упрочняющей фазы Mg<sub>2</sub>Si, обработанный интенсивной пластической деформацией методом равно-канального углового прессования в параллельных каналах. Испытания на растяжение в интервале температур 160...250 °С показали, что сплав 6061 в ультрамелкозернистом состоянии вызывает признаки сверхпластического поведения при более низкой температуре с общим удлинением 240 %, параметр скоростной чувствительности (m) равен 0,31. Также представлены результаты двусосного растяжения методом Эриксона ультрамелкозернистого сплава 6061 при комнатной температуре, который представляет собой имитацию холодной листовой штамповки.

Работа выполнена при поддержке мероприятия 3 СПбГУ (id: 26130576).

## Введение

Сплавы Al-Mg-Si обладают уникальным набором свойств, таких как высокая коррозионная стойкость, хорошая технологичность и относительно высокая пластичность и электропроводность. Недавние исследования показали, что измельчение их зеренной структуры до ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния с использованием методов интенсивной пластической деформации (ИПД) приводит к значительному увеличению прочности и электрической проводимости, улучшению усталостных свойств, термически упрочняемых сплавов системы Al-Mg-Si [1-4]. На сегодняшний день очевидны преимущества технологий обработки алюминиевых сплавов, таких как штамповка в режиме сверхпластичности, сверхпластичное формование и диффузионная сварка. Из-за возможности снижения температуры обработки можно ожидать значительного снижения трудоемкости и энергопотребления. Формирование структуры УМЗ с наноразмерными вторичными фазами позволяет достичь сверхпластичности при низкотемпературной или высокой скорости деформации в материале, сохраняя при этом его высокую прочность и повышенную термостойкость, которые являются свойствами, делающими промышленные алюминиевые сплавы пригодными в качестве конструкционного материала. [5-10]. В связи с этим целью работы является исследование влияния УМЗ структуры на механическое поведение при одноосном и двухосном растяжении УМЗ алюминиевого сплава 6061.

## Результаты исследований

Анализ просвечивающей электронной микроскопии показал, что в результате обработки ИПД исходная структура сплава 6061 превращается в однородную УМЗ структуру со средним размером зерна  $350 \pm 10$  нм. В результате распада пересыщенного твердого раствора в сплаве 6061 образуются дисперсные выделения вторичной стабильной фазы Mg<sub>2</sub>Si размером 10 нм как вдоль границ, так и внутри зерен. Присутствие этой фазы в твердом алюминии указывает на то, что формирование УМЗ структуры во время ИПД сопровождалось динамическим старением. Подробное описание формирования УМЗ структуры приведено в работах [11-14].

Для выявления способности УМЗ сплава системы Al-Mg-Si к проявлению признаков сверхпластичности при более низких температурах испытания на растяжения проводили в диапазоне скоростей от  $10^{-2}$  до  $5 \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup> и температур от 160 до 250 °С, в котором УМЗ структура остается термически стабильной [11-14].

В результате механических испытаний на растяжение при 160 °С УМЗ сплава 6061 было установлено, что по мере снижения скорости деформации пластичность материала



увеличивается. Максимальные значения пластичности 140 % достигаются при скорости деформации  $5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Рост температуры испытания до 200 °С приводит к достижению необычайно высокой скорости пластичности для сплава 6061 – 240 %. Дальнейшее повышение температуры испытания до 250 °С приводит к пластичности 240 %. Максимальные удлинения достигаются при температуре 200 °С и скорости деформации  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а также при 250 °С и скорости деформации  $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Следует отметить, что при 250 °С нет четких максимумов пластичности. Высокая пластичность сплава 6061 наблюдается при 200 °С и  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , параметр скоростной чувствительности (m) равен 0,31. Можно отметить, что при температуре 200 °С УМЗ сплав системы Al-Mg-Si проявляет признаки сверхпластичности при пониженных температурах.

После ИПД алюминиевый УМЗ сплав 6061 имеет относительно высокий ресурс прочности и пластичности, относительного сужения ( $\sigma_B=410 \text{ МПа}$ ,  $\delta=14 \%$ ,  $\psi=37 \%$ ), что позволило провести испытание на двухосное растяжение при комнатной температуре. Используя метод Эриксона был получен опытный образец без разрушения в виде изогнутой пластины шириной 10 мм, толщиной 1 мм и длиной 100 мм (рис. 1).



Рис. 1. Пилотные образцы УМЗ сплава Al-Mg-Si после испытаний на двухосное растяжение с использованием метода Эриксона

### Заключение

- Проведен анализ ультрамелкозернистой структуры и механического поведения алюминиевого сплава 6061 системы Al-Mg-Si после обработки ИПД.
- Контроль наноструктурных параметров, таких как ультрамелкие зерна и вторичная дисперсная упрочняющая фаза  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , позволяет достичь эффекта сверхпластичности, проявляющегося при более низких температурах при одноосном растяжении.
- Испытания в условиях двухосного растяжения пластины на изгиб демонстрируют высокую технологическую пластичность УМЗ сплава 6061 с размером зерна 350 нм.

### Литература

1. M. Murashkin, I. Sabirov, V. Kazykhanov, E. Bobruk, A. Dubravina, R.Z. Valiev // Journal of Materials Science. 2013. V. 48. P. 4501–4509.
2. E. Moreno-Valle, I. Sabirov, M.T. Perez-Prado, M.Yu. Murashkin, E.V. Bobruk, R.Z. Valiev // Materials Letters. 2011. V. 65. P. 2917-2919.
3. I. Sabirov, E. Moreno-Valle, M. Yu. Murashkin, R. Z. Valiev // Materials Science Forum. 2016. V. 838-839. P.476-481.
4. X. Sauvage, E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin, Y.Nasedkina, N.A. Enikeev, R.Z. Valiev // Acta Materialia. 2015. V. 98. P 355-366.
5. P. Kumar, M. Kawasaki, T. G. Langdon // Journal of Materials Science. 2016. V. 51. P. 7-18.
6. K. Edalati, Z. Horita, R.Z. Valiev // Scientific Reports. 2018. V. 8. P. 6740-6743.
7. A. A. Mazilkin, B. B. Straumal, M. V. Borodachenkova, R. Z. Valiev, O. A. Kogtenkova, B.

- Baretzky // Mater. Letters. 2012. V. 84. P. 63-65.
8. R. Z. Valiev, M. Yu. Murashkin, A. Kilmametov, B. B. Straumal, N. Q. Chinh, T. G. Langdon // Journal of Materials Science. 2010. V. 45. P. 4718-4724.
  9. K. Edalati // Scientific Reports. 2017. V. 7. P. 2662-2664.
  10. E. V. Bobruk, M. Yu. Murashkin, V. U. Kazykhanov, R. Z. Valiev // Advanced Engineering Materials. 2019. V. 21. # 201800094/
  11. R. Valiev, M. Murashkin, E. Bobruk, G. Raab // Materials transactions. 2009. V. 50. P. 87-91.
  12. M. Yu. Murashkin, E. V. Bobruk, A. R. Kilmametov, R. Z. Valiev // The physics of metals and metallograph. 2009. V. 108. P. 415-423.
  13. E. Moreno-Valle, M.T. Perez-Prado, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev, E.V., Bobruk, I. Sabirov // AIP Conference Proceedings. 2011. V. 1353. P. 505-510.
  14. E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin, V.U. Kazykhanov, R.Z. Valiev // Reviews on Advanced Materials Science. 2012. V. 31. P. 109-115.

# ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mg-Fe-Ni

А.А. Кищик<sup>1</sup>, М.С. Кищик<sup>1</sup>, А.В. Михайловская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Кафедра металловедения цветных металлов, Москва  
kishchik.aa@misis.ru

**Аннотация.** Методами световой, электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии исследовано влияние всесторонней ковки на зеренную структуру и параметры частиц вторых фаз сплава Al-4.8Mg-0.9Fe-0.9Ni с добавками Zr и Sc. Всесторонняя ковка с накопленной деформацией 10.5 при температуре 350°C обеспечила уменьшение среднего размера зерна до  $1,8 \pm 0,5$  мкм и формирование однородной равноосной структуры. Всесторонняя изотермическая ковка на частицы кристаллизационного происхождения и дисперсоиды значительного влияния не оказала.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-79-20426.

## Введение

Всесторонняя изотермическая ковка (ВИК) – это вид деформационной обработки, позволяющий получить ультрамелкозернистую структуру (УМЗ) в массивных заготовках без изменения исходной геометрии образца при накоплении значительных деформаций [1]. Технология заключается в серии осадок на (40–60)% со сменой оси деформации поворотом образца на 90° после каждого прохода, а после полного цикла ковки образец возвращается к исходным размерам [2,3]. При этом сплавы способны выдерживать большие накопленные деформации ( $\epsilon > 28$ ) без разрушения [4,5]. Однако критическим недостатком для применения этой технологии является неоднородность микроструктуры, которая наблюдается в образцах после ковки, но увеличение степени деформации при ВИК повышает однородность структуры [6–8], а при суммарных деформациях  $\sum \epsilon = 6-10$  обычно формируется равномерная и тонкая зеренная структура.

В сплавах системы Al-Mg-Mn после суммарной деформации  $\sum \epsilon = 6$  формируется средний размер зерна около 2 мкм, однако наблюдается незначительная неоднородность в структуре [7,8]. Добавление в сплавы системы Al-Mg 0,2%Sc и 0,1%Zr приводит к формированию нового (суб)зерна, окруженного мало- и высокоугловыми границами, и начиналось оно в непосредственной близости от границы исходного зерна. Размер зерна был равен 1,2 мкм [9].

«Particle stimulated nucleation» (PSN) эффект является одним из важных механизмов рекристаллизации, который позволяет измельчать размер зерна в процессе рекристаллизационного отжига и повышать однородность структуры. В работах [10,11] показано, что наличие в сплавах крупных частиц приводит к различному поведению металлов при разных скоростях и температурах рекристаллизационного отжига. Полученные результаты показали, что скорость нагрева оказывает значительное влияние на микроструктуру вследствие действия различных механизмов рекристаллизации, а именно: при низкой скорости нагрева активнее идет статическая рекристаллизация с закреплением движения границ зерен, и при более высокой скорости нагрева активнее идет рекристаллизация вокруг крупных частиц с формированием новых зерен.

Однако работ по изучению формирования структуры в сплавах с гетерогенной структурой не много, и данный вопрос изучен не полностью. Данная работа нацелена на исследование влияния всесторонней ковки в изотермических условиях на параметры зеренной структуры и частиц вторых фаз в сплаве системы Al-Mg-Ni-Fe-Zr-Sc, легированном как эвтектикообразующими (Ni-Fe), так и дисперсоидообразующими (Zr-Sc) элементами.

## Изменение микроструктуры в процессе ВИК

Принцип легирования исследуемого сплава основан на создании бимодального распределения частиц вторых фаз по размерам: крупные частицы (1 мкм) эвтектического происхождения служат местами зарождения новых зерен в процессе рекристаллизации, дисперсоиды размером 10-20 нм сдерживают рост зерен при рекристаллизации. Для изучения влияния ВИК были получены образцы размерами  $28 \times 28 \times 56$  мм<sup>3</sup>. Скорость деформирования при осадке равнялась 5 мм/мин, что соответствует начальной скорости деформации ( $5 \times 10^{-3}$ ) с<sup>-1</sup>, было проведено 5 полных циклов всесторонней изотермическойковки в закрытом штампе с конечной степенью деформации 10.5. Перед каждым проходом оснастку вместе с образцом подогревали до заданной температуры и выдерживали 5 минут.

После литья и гомогенизации в сплаве присутствовали частицы фазы  $Al_3FeNi$  кристаллизационного происхождения со средним размером  $1.0 \pm 0.1$  мкм и объемной долей около 9%. После ВИК при 350°C средний размер частиц фаз кристаллизационного происхождения не изменился. Размер зерна в исходном состоянии равен  $300 \pm 25$  мкм (рис 1а). После 5 полных циклов ВИК средний размер зерна уменьшился до  $1,8 \pm 0,4$  мкм (рис.1б), в образцах наблюдается хорошая однородность и проработанность структуры. После отжига при 540°C в течение 20 мин средний размер зерна увеличивается до  $8,5 \pm 0,5$  мкм (рис.1в) с сохранением однородности структуры.



Рис. 1. Микроструктура сплава в гомогенизированном состоянии (а), после 5 циклов ВИК при 350°C (б) и после ВИК и отжига при 540°C 20 мин (в)

ПЭМ анализ (рис.2) выявил смешанную структуру с присутствием мало- и высокоугловых границ зерен. В структуре наблюдали высокую плотность дислокаций и стенок из дислокаций. Дисперсоиды  $Al_3(Sc,Zr)$  не изменили морфологию и размер, сохранили когерентность к алюминиевой матрице после ВИК.

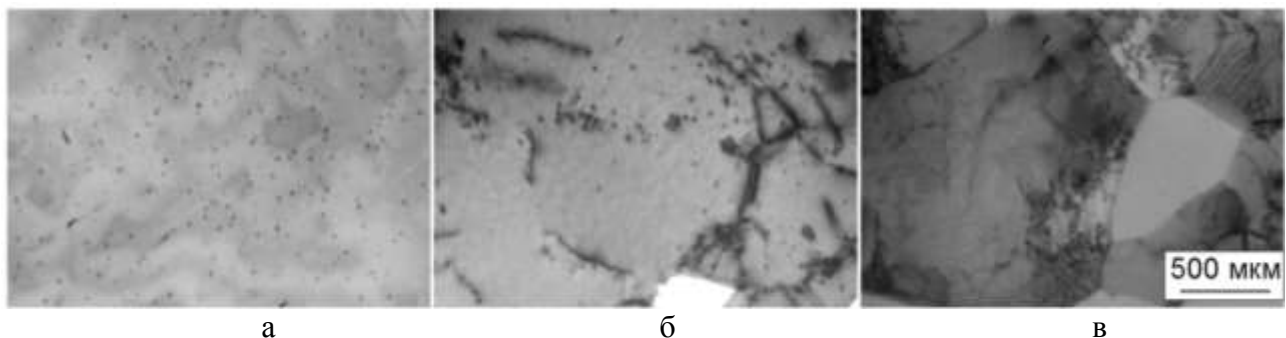


Рис. 2. Микроструктура сплава в гомогенизированном состоянии (а), после 5 циклов ВИК при 350°C (б) и (в)

## Заключение

Выявлено, что всесторонняя изотермическая ковка с накопленной деформацией  $\Sigma e=10.5$  при температуре 350°C в образцах исследуемого сплава с бимодальным распределением частиц вторых фаз уменьшает средний размер зерна с 300 до 1,8 мкм при хорошей однородности зеренной структуры. Показано, что нагрев подвергнутых всесторонней ковке образцов приводит к значительному росту зерна до 8,5 мкм, однако остается хорошая однородность структуры

## Литература

1. Sitdikov, O.; Sakai, T.; Miura, H.; Nama, C. Temperature effect on fine-grained structure formation in high-strength Al alloy 7475 during hot severe deformation. *Mater. Sci. Eng. A* 2009, 516, 180–188, doi:10.1016/j.msea.2009.03.037.
2. Салищев, Г.А.; Галеев, Р.М.; Жеребцов, С.В.; Смыслов, А.М.; Сафин, Э.В.; Мышляев, М.М. Механические свойства титанового сплава ВТ6 с микроструктурами и субмикроструктурами. *Металлы* 1999, 6, 84–87.
3. Ghosh, A.K.; Huang, W. Severe Deformation Based Process for Grain Subdivision and Resulting Microstructures. *Investig. Appl. Sev. Plast. Deform.* 2000, 29–36, doi:10.1007/978-94-011-4062-1\_4.
4. Bereczki, P.; Szombathelyi, V.; Krallics, G. Production of ultrafine grained aluminum by cyclic severe plastic deformation at ambient temperature. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2014, 63, doi:10.1088/1757-899X/63/1/012140.
5. Padap, A.K.; Chaudhari, G.P.; Nath, S.K.; Pancholi, V. Ultrafine-grained steel fabricated using warm multiaxial forging: Microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A* 2009, 527, 110–117, doi:10.1016/j.msea.2009.08.066.
6. Armstrong, P.E.; Hockett, J.E.; Sherby, O.D. Large strain multidirectional deformation of 1100 aluminum at 300 K. *J. Mech. Phys. Solids* 1982, 30, 37–58, doi:10.1016/0022-5096(82)90012-6.
7. Kishchik, M.S.; Mikhaylovskaya, A. V.; Kotov, A.D.; Mosleh, A.O.; AbuShanab, W.S.; Portnoy, V.K. Effect of multidirectional forging on the grain structure and mechanical properties of the Al-Mg-Mn alloy. *Materials (Basel)*. 2018, 11, doi:10.3390/ma11112166.
8. Mikhaylovskaya, A. V.; Kotov, A.D.; Kishchik, M.S.; Prosviryakov, A.S.; Portnoy, V.K. The effect of isothermal multi-directional forging on the grain structure, superplasticity, and mechanical properties of the conventional al–mg-based alloy. *Metals (Basel)*. 2019, 9, 27–31, doi:10.3390/met9010033.
9. Sitdikov, O.; Garipova, R.; Avtokratova, E.; Mukhametdinova, O.; Markushev, M. Effect of temperature of isothermal multidirectional forging on microstructure development in the Al-Mg alloy with nano-size aluminides of Sc and Zr. *J. Alloys Compd.* 2018, 746, 520–531, doi:10.1016/j.jallcom.2018.02.277.
10. Moghanaki, S.K.; Kazeminezhad, M.; Logé, R. Heating rate effect on particle stimulated nucleation and grains structure during non-isothermal annealing of multi-directionally forged solution treated AA2024. *Mater. Charact.* 2017, 127, 317–324, doi:10.1016/j.matchar.2017.03.025.
11. Shen, F.; Wang, B.; Yi, D.; Liu, H.; Tang, C.; Shou, W. Effects of heating rate during solid-solution treatment on microstructure and fatigue properties of AA2524 T3 Al-Cu-Mg sheet. *Mater. Des.* 2016, 104, 116–125, doi:10.1016/j.matdes.2016.05.002.

# КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В ОБРАЗЦАХ ИЗ РАЗНОИМЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Ахунова А.Х., Валитов В.А., Галиева Э.В.

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

**Аннотация.** Проведено компьютерное моделирование напряженно-деформированного состояния в образцах, имитирующих детали газотурбинного двигателя типа «диск-вал» в ходе сварки давлением, осуществляемой по трем схемам воздействия деформирующего инструмента на диск и/или вал. Установлено, что для создания неразъемного соединения диска и вала предпочтительно использовать сварку давлением, осуществляемую при комбинации поочередного воздействия инструмента на вал и диск, соответственно.

Работы по моделированию выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-19-00685, данные по механическим свойствам сплавов ЭК79 и ЭП975 с ультрамелкозернистой структурой получены по госзаданию № АААА-А17-117041310215-4.

## Введение

Малые газотурбинные двигатели (ГТД) находят широкое применение не только в авиации, но в области малой энергетики [1]. Из-за сравнительно небольших размеров, диск и вал ротора малого ГТД могут изготавливаться либо единым целым методами горячего деформирования с последующей токарной обработкой, либо по отдельности с последующим их соединением. Наиболее перспективным методом соединения таких деталей является сварка давлением (СД) в условиях сверхпластичности [2]. Повышению качества твердофазного соединения при СД может благоприятствовать схема деформации, при которой имеет место сдвиговая компонента деформации в плоскости соединения [3-5].

В данной работе рассматриваются методы получения сварного соединения при СД, осуществляемой воздействием деформирующего инструмента на диск и/или вал, находящийся в контакте с диском. В качестве материала для диска и вала были выбраны деформируемые никелевые сплавы ЭП975 и ЭК79, соответственно.

## Конечно-элементное моделирование

Компьютерное моделирование проводили с помощью пакета прикладных программ DEFORM-2D. Вал представлял собой цилиндр диаметром 12 мм и высотой 12 мм, сопряженный с усеченным конусом высотой 20 мм, в котором угол между нижним основанием и образующей составлял  $3^\circ$ . Отверстие в диске имело сужение с углом наклона на внутренней стенке, соответствующим конусности вала. Общая высота диска - 14 мм, а диаметр 28 мм. В качестве материала для диска и вала были выбраны деформируемые жаропрочные сплавы в ультрамелкозернистом состоянии ЭП975 и ЭК79, соответственно. Материал задавался экспериментальными кривыми, полученными при одноосном сжатии сплавов при температуре сварки. Температура сварки составляла  $1100^\circ\text{C}$ . Величина коэффициента трения принималась равной 0.5.

Были рассмотрены три схемы СД: 1) Схема 1 – внедрение вала в диск со скоростью деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; 2) Схема 2 – одновременное воздействие штампами на верхнюю торцевую поверхность диска и вал. Скорость деформации составляла  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; 3) Схема 3 – внедрение вала в диск на 1 мм со скоростью деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . По достижении степени деформации, воздействие штампом задается на верхнюю торцевую поверхность диска. Начальное положение вала и диска для соответствующей схемы СД представлены на рис. 1.

По эпюрам распределения радиальных компонент деформации  $\varepsilon_R$  (рис. 2) можно сказать, что при сварке по Схеме 1  $\varepsilon_R$  достигают своего максимума в верхней части вала, при этом в области контакта диска и вала они очень малы. При сварке по Схеме 2 и Схеме 3

значения радиальных деформаций на приконтактных областях вала и диска возрастают в 6 и 3 раза по сравнению со Схемой 1, соответственно.

При сварке по Схеме 1 окружные деформации  $\varepsilon_\theta$  (рис. 3) локализируются на контактной поверхности диска и в верхней части вала. При сварке по Схеме 2 и Схеме 3 значения  $\varepsilon_\theta$  на контактной области вала возрастают в 10 и 5 раз по сравнению со Схемой 1, соответственно. В контактной области диска  $\varepsilon_\theta$  увеличиваются в 1,3 раза.

Картины распределения радиальных компонент напряжений  $\sigma_R$  (рис. 4) показали, что во всех случаях сварки на контактных поверхностях наблюдаются сжимающие напряжения. При этом по сравнению со сваркой по Схеме 1, значения  $\sigma_R$  больше в 5 и 1,8 раз при сварке по Схеме 2 и 3, соответственно.

По распределению окружных компонент напряжений  $\sigma_\theta$  (рис. 5) видно, что при сварке по Схеме 1 в приконтактной области диска локализируются растягивающие напряжения, тогда как при сварке по Схемам 2 и 3 в этой области преобладают сжимающие напряжения. При этом максимальная величина  $\sigma_\theta$  при сварке по Схеме 2 больше в 2 раза, чем при сварке по Схеме 3.

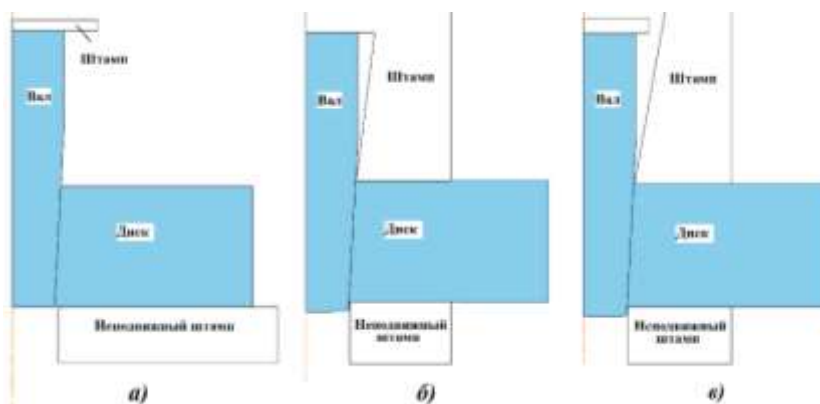


Рис. 1. Конечно-элементная модель детали «диск-вал» для сварки по Схеме 1 (а), Схеме 2 (б) и Схеме 3 (в).

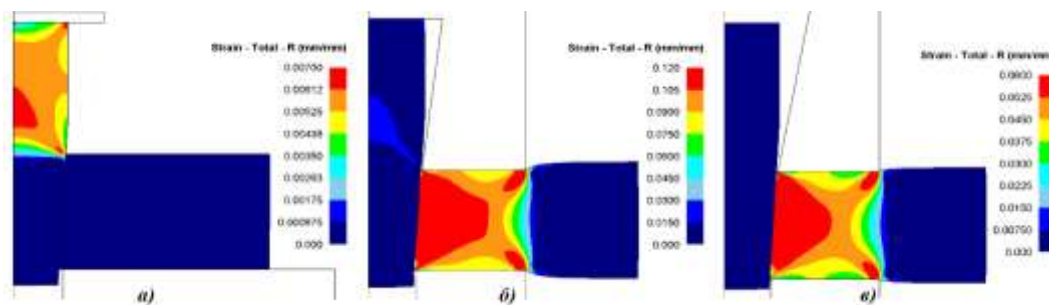


Рис. 2. Распределение радиальных компонент деформации  $\varepsilon_R$  при СД по Схеме 1 (а), Схеме 2 (б) и Схеме 3 (в).

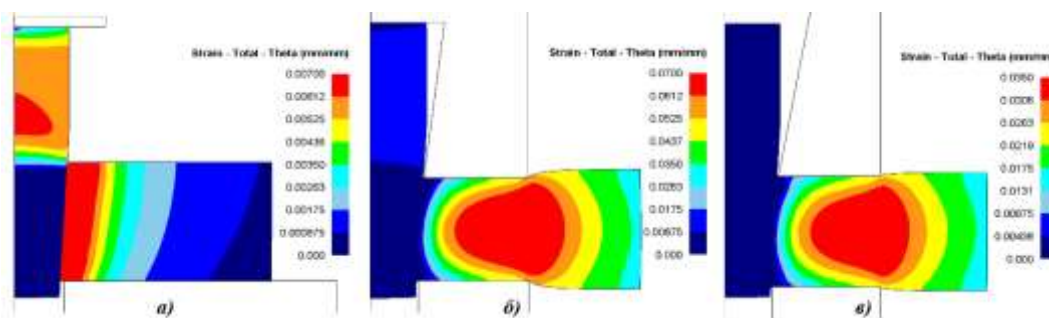


Рис. 3. Распределение окружных компонент деформации  $\varepsilon_\theta$  при СД по Схеме 1 (а), Схеме 2 (б) и Схеме 3 (в).

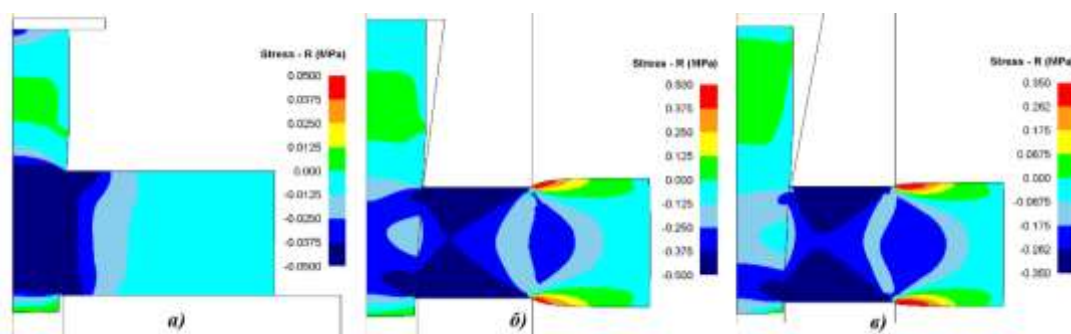


Рис. 4. Распределение радиальных компонент напряжений  $\sigma_R$  при СД по Схеме 1 (а), Схеме 2 (б) и Схеме 3 (в).

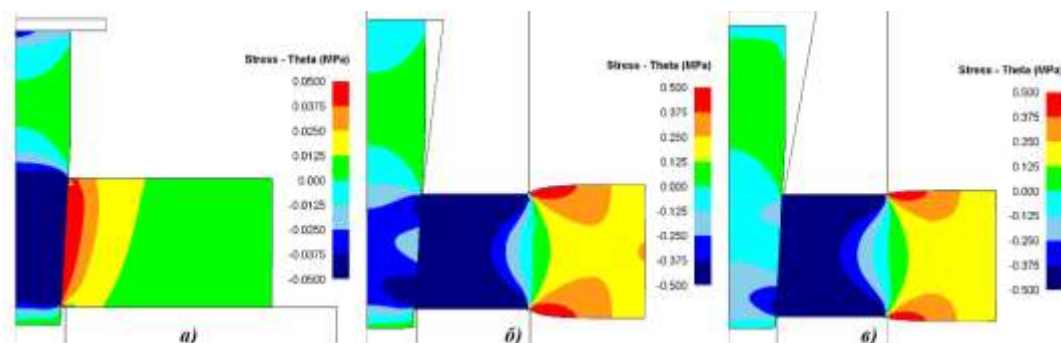


Рис. 5. Распределение окружных компонент напряжений  $\sigma_\theta$  при СД по Схеме 1 (а), Схеме 2 (б) и Схеме 3 (в).

### Заключение

Таким образом, результаты исследований показали:

1) Для создания неразъёмного соединения диска и вала предпочтительно использовать сварку давлением, осуществляемую при комбинации внедрения вала и воздействием деформирующего инструмента на диск. В этом случае обеспечивается увеличение радиальных и окружных компонент деформации, увеличение радиальных сжимающих напряжений и появление окружных сжимающих напряжений на контактных поверхностях диска и вала, что улучшает качество сварного соединения.

2) При сварке с помощью комбинации воздействия штампов на диск и вал, необходимо использовать последовательность операций, так как в этом случае пластические деформации в вале и диске меньше в два раза по сравнению со сваркой, использующей одновременное проведение операций.

### Литература

1. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин. М., ООО «Наука и технология». 2013. 256с.
2. Валитов В.А., Ахунова А.Х., Галиева Э.В., Дмитриев С.В., Лутфуллин Р.Я., Жигалова М.Ю. // Письма о материалах. 2017. Т. 7. № 2 (26). С. 180-185.
3. Akhunova A. Kh., Valitova E. V., Dmitriev S. V., Valitov V. A., Lutfullin R. Ya. // Welding International. 2016. Т. 30. № 6. Р. 488-491.
4. Galieva E.V., Lutfullin R.Ya., Akhunova A.Kh., Valitov V.A., Dmitriev S.V. // Science and Technology of Welding and Joining. 2018. V. 23. № 7. Р. 612-618.
5. Ахунова А.Х., Галиева Э.В., Дроздов А.А., Аргинбаева Э.Г., Дмитриев С.В., Лутфуллин Р.Я. // Письма о материалах. 2016. Т. 6. № 3 (23). С. 211-216.



# СВЕРХПЛАСТИЧЕСКАЯ ФОРМОВКА ПОЛУСФЕР ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЛИСТОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ПРИ 700 С

М.Р. Шагиев<sup>1</sup>, А.А. Круглов<sup>1</sup>, Э. Алаборг<sup>2</sup>, Ф.У. Еникеев<sup>3</sup>, Р.М. Шагиев<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*OKSMET Technologics Limited, Бегброк, Великобритания*

<sup>3</sup>*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

<sup>4</sup>*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа*

marat@imsp.ru

**Аннотация.** В настоящей работе впервые продемонстрирована возможность сверхпластической формовки полусфер из промышленных листов сплава ВТ6 при относительно низкой температуре  $T=700$  С. Сравнение экспериментальных и расчетных значений времени формовки выявило их существенное (2-3 кратное) различие. Оно обусловлено использованием в математической модели постоянных материала, полученных при одноосном растяжении, что не в полной мере отражает поведение материала при сверхпластической формовке полусферы. Показано, что уточнение постоянных материала по результатам двух экспериментальных формовок позволяет существенно повысить адекватность математической модели процесса сверхпластической формовки.

## Введение

Сверхпластическая формовка (СПФ) является перспективной технологией изготовления ответственных изделий из труднодеформируемых материалов, таких как титановые сплавы [1-3]. Обычно сверхпластическая обработка этих сплавов осуществляется при температурах 900-950 С [3-4]. Между тем, снижение температуры СПФ на 200-250 С существенно повысит привлекательность данного технологического процесса и расширит область практического применения [2,5].

При разработке технологии очень важно опираться на математическую модель, адекватно описывающую процесс СПФ. Это позволит значительно облегчить выбор технологических режимов.

Исходя из этого, в данной работе на примере модельной полусферы была исследована возможность СПФ промышленных листов из титанового сплава ВТ6 при температуре 700 С, построена математическая модель процесса СПФ, определены и уточнены постоянные материала, описывающие поведение сплава ВТ6 в условиях двуосного растяжения при  $T=700$  С.

## Материал и методики

В качестве исходного материала были использованы промышленные листы толщиной 1 мм с мелкозернистой структурой ( $d\sim 5$  мкм) из титанового сплава ВТ6. Химический состав сплава соответствует ГОСТ 19807-91.

Формуемость материала при 700 С оценивалась по времени СПФ модельных полусфер радиусом 35 мм. Квази-свободная формовка в цилиндрическую матрицу осуществлялась постоянным давлением инертного газа аргона, которое в различных экспериментах составляло  $p=2, 2,5$  и 3 МПа. Схема штамповой оснастки с устройством контроля формообразования, использованная для СПФ полусфер, приведена в работах [6-7].

Компьютерное моделирование процесса СПФ полусферы выполнено в среде программного комплекса ABAQUS. Детали моделирования содержатся в работах [8-9].

Постоянные материала  $K$  и  $m$  (или  $A$  и  $n$ ), входящие в определяющие соотношения сверхпластичности, вычислялись из одноосных испытаний на растяжение при 700 С со скоростями деформации  $4,17 \times 10^{-4}$ - $1,67 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>. Уточнение постоянных материала  $K$  и  $m$  по результатам двух экспериментальных формовок осуществлялось в соответствии с методикой, предложенной в работе [10].

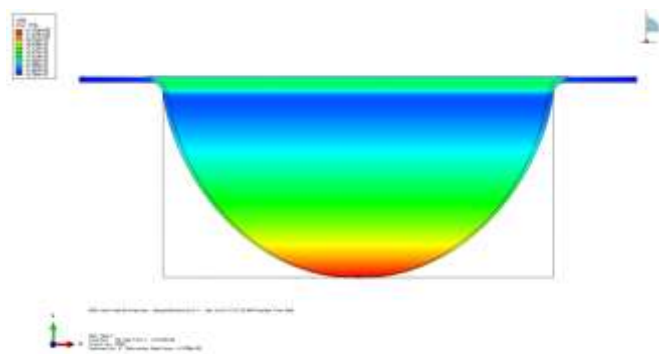
## Результаты и обсуждение

Эксперименты по формовости промышленного листа из сплава ВТ6, выполненные ранее [7], показали, что успешная СПФ полусферы радиусом 35 мм возможна лишь при температуре 900 С. При 700 С и давлении  $p=3$  МПа не удавалось полностью сформировать полусферу (высота купола составляла  $H=24,5$  мм), а при  $p=5$  МПа в процессе формовки происходил разрыв заготовки. Одной из причин пониженной формовости материала при 700 С было то, что нагрев заготовок до температуры формовки и сама формовка осуществлялись в воздушной среде, и за это время на поверхности заготовок образовывался окисленный слой, ограничивающий ресурс пластичности сплава. Чтобы исключить этот фактор, нагрев и формообразование заготовок в данном эксперименте проводили в вакуумной печи. В таблице 1 приведено экспериментальное и расчетное время СПФ полусфер из сплава ВТ6 при  $T=700$  С и двух разных давлениях,  $p_1=2$  МПа и  $p_2=3$  МПа. Расчетное время СПФ оценивали по результатам компьютерного моделирования. При построении математической модели постоянные материала  $K$  и  $m$ , входящие в определяющие соотношения сверхпластичности, определяли по стандартной методике из одноосных испытаний на растяжение при 700 С. Как видно из таблицы 1, расчетное время СПФ существенно превышает фактическое время формовки: при  $p_1=2$  МПа - в 2,9 раза, а при  $p_2=3$  МПа - в 1,9 раза. Было выдвинуто предположение, что расхождение обусловлено использованием в модели постоянных материала, полученных из одноосных испытаний на растяжение, тогда как процесс формовки листовых материалов - двуосный.

Таблица 1. Экспериментальное и расчетное время СПФ полусфер при  $T=700$  С.

$p$ , МПа	$\tau_{\text{эксп}}$ , с	$\tau_{\text{расч}}$ , с
2,0	8700	25300
3,0	3030	5711

Для уточнения  $K$  и  $m$  была применена методика, использующая результаты двух экспериментальных формовок [10]. Для проверки адекватности уточненной математической модели было определено время формообразования полусферы для случая СПФ при  $T=700$  С и  $p_3=2,5$  МПа. На рисунке 1 приведены компьютерная модель и фотография полусферы после СПФ в указанных условиях. Расчетное время формовки составило  $\tau_{\text{уточн}}=4500$  с (Рис. 1а), тогда как экспериментальное время СПФ  $\tau_{\text{эксп}}=4352$  с (Рис. 1б). Погрешность определения времени формовки составила всего 16%, что вполне приемлемо для инженерных оценок.



а



б

Рис. 1. Полусфера из титанового сплава ВТ6, полученная СПФ при 700 С и  $p=2,5$  МПа: (а) компьютерная модель,  $\tau_{\text{уточн}}=4500$  с; (б) экспериментальный образец,  $\tau_{\text{эксп}}=4352$  с.

Таким образом, определение постоянных материала  $K$  и  $m$  по результатам двух экспериментальных формовок позволяет существенно повысить точность математической модели процесса СПФ.

### Заключение

Исследована формуемость промышленного титанового сплава ВТ6 при температуре 700°C. Методом конечных элементов проведено математическое моделирование процесса сверхпластической формовки и осуществлена экспериментальная формовка полусфер при 700°C и постоянных значениях давления инертного газа аргона: 2; 2,5 и 3 МПа.

Выявлены недостатки методики определения постоянных материала  $K$  и  $m$  из одноосных испытаний на растяжение, обусловившие значительную разницу между расчетным и экспериментальным временем формообразования полусфер. Показано, что уточнение постоянных  $K$  и  $m$  по результатам двух экспериментальных формовок позволяет существенно повысить точность математической модели процесса сверхпластической формовки.

### Литература

1. О.А. Кайбышев. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Metallurgy. 1984. 264 с.
2. 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.
3. A. Barnes // Journal of Materials Engineering and Performance. 2007. V. 16. P. 440-454.
4. E. Alabort, D. Putman, R.C. Reed // Acta Materialia. 2015. V. 95. P. 428-442.
5. P.N. Comley // Materials Science Forum. 2004. V. 447-448. P. 233-238.
6. F.U. Enikeev, A.A. Kruglov // International Journal of Mechanical Sciences. 1995. V. 37. № 5. P. 473-483.
7. О.А. Руденко, А.А. Круглов, Р.В. Сафиуллин, О.Р. Валиахметов, Р.Я. Лутфуллин // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2006. № 4. С. 5-9.
8. E. Alabort, R.C. Reed, D. Barba // Materials & Design. 2018. V. 160. P. 683-697.
9. E. Alabort, D. Barba, M.R. Shagiev, M.A. Murzinova, R.M. Galeev, O.R. Valiakhmetov, A.F. Aletdinov, R.C. Reed // Acta Materialia. 2019. V. 178, P. 275-287.
10. О.П. Тулупова, В.Р. Ганиева, А.А. Круглов, Ф.У. Еникеев // Письма о материалах. 2017. Т. 7. № 1. С. 68-71.

# ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ СОСТАВА И ЭФФЕКТОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МАГНОНИОБАТА СВИНЦА

А.Р. Лебединская, А.Г. Рудская

*Южный Федеральный Университет, Ростов на Дону*  
lebed1989@rambler.ru

**Аннотация.** Изучены методами рентгеноструктурного анализа эффекты нарушения стехиометрии магнониобата свинца путем приготовления составов на его основе  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbMg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{2.75}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), изучено влияние состава полученной сегнетокерамики на ее физические свойства. Были обнаружены различия в параметрах элементарной ячейки у керамики с различными составами. Показано, что ни в одном из образцов не обнаружено эффекта упорядочения атомов разного сорта по ячейкам, приводящего к образованию сверхструктуры и удвоению периода решетки. Проведенные измерения диэлектрической проницаемости синтезированных образцов и тангенса угла диэлектрических потерь показали невыполнение закона Кюри-Вейсса, что свидетельствовало о размытии фазового перехода.

## Введение

Бурное развитие направления, связанного с получением и исследованием нанокристаллических материалов и структур [1-4], в первую очередь, обусловлено потенциально уникальными перспективами использования данных материалов в электронной технике, однако требует разработки физических основ соответствующих технологических процессов [5-7]. Возможность использования нанокристаллических материалов и структур в различных технологических процессах вызывает необходимость целенаправленного управления их функциональными свойствами.

Решение данных задач требует разработки физических основ соответствующих технологических процессов получения керамических материалов с заданными функциональными свойствами.

Открытые более полувека назад класс сегнетоэлектриков-релаксоров [1,8] на сегодняшний день представляют большой интерес исследователей в качестве высокоперспективных функциональных материалов в виде монокристаллов, керамики и тонких пленок из-за уникального набора наблюдаемых в них свойств.

Среди оксидных перовскитов сложного состава  $\text{A}_3\text{B}'\text{B}''_2\text{O}_9$  очень большой интерес исследователей вызывает магнониобат свинца  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN), до сих пор являющийся модельным объектом исследования релаксорных свойств. Методами электронной, рентгеновской и нейтронной дифракции в магнониобате свинца была обнаружена в областях размером до 30 Å сверхструктура удвоения периода перовскитовой ячейки [6-8].

Безусловно, монокристаллы, обладающие, как правило, высокими характеристиками, весьма дороги и уникальны в приготовлении, а их применение часто ограничено из-за возникновения дефектов при их обработке. Несомненным достоинством керамических материалов по сравнению с монокристаллическими является их доступность, практичность и идентичность наблюдаемых в них функциональных свойств при переходе в нанокристаллическое состояние по сравнению с монокристаллами.

Компонент  $\text{PbMg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{2.75}$  был выбран потому, что в нем возможно возникновение упорядочения в В-подрешетке разнозарядных атомов Mg и Nb с удвоением периодов перовскитовой ячейки [6,8,9].

## Приготовление образцов и описание эксперимента

Были получены из смеси подобранных в соответствующих пропорциях оксидов PbO, MgO и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> сегнетокерамические образцы. Синтез керамики велся из смеси подобранных в соответствующих пропорциях оксидов PbO, MgO и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, отвечающих составам:  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbMg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{2.75}$ , где x менялся от 0 до 1 с шагом 0,1. Синтез образцов

проводился по обычной керамической технологии в течении 3 часов при температуре 890<sup>0</sup>С. Необходимо подчеркнуть, что как синтез так и спекание образцов велось практически в полностью одинаковых условиях, что исключает возможность влияния изменений условий технологического процесса на свойства керамики.

После каждой стадии синтеза проводились рентгеноструктурные исследования на рентгеновском дифрактометре УРС – 50 ИМ с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  – излучения с фильтрацией  $\text{CuK}_{\beta 1}$  никелевым фильтром. Были записаны линии с  $h^2+k^2+l^2=14$  (321) и 24 (422), точность измерений состояла 0,003Å в первом случае и 0,001Å во втором.

Были проведены измерения диэлектрической проницаемости образцов и тангенса угла диэлектрических потерь при частоте измерительного поля 1 кГц в диапазоне температур исследования от 25 до 150<sup>0</sup>С со скоростью нагрева образцов  $\nu=1^0\text{C}/\text{мин}$ .

### Результаты и их обсуждение

По дифрактограммам было установлено, что при выбранном режиме синтеза и спекания во всех составах образуются соединения перовскитоподобного типа и идеально кубической ячейкой. Индексирование рентгенограмм показало различия в параметрах решетки исследуемых составов с различным значением  $x$ , причем эти различия носят нелинейный характер.

Для составов с  $x$  равным от 0 до 0,5 на дифрактограммах помимо перовскитовой фазы регистрировались рефлексы примесных фаз – пироклорной и двух модификаций  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . По относительным интенсивностям линий установлено, что примеси сосредоточены в основном на поверхностях образцов.

Тщательный просмотр полученных дифракционных картин образцов не обнаружил каких-либо сверхструктурных отражений для всех изученных составов образцов, что свидетельствует об отсутствии эффекта упорядочения атомов разного сорта в В-подрешетке, приводящего к удвоению параметров элементарной ячейки.

Для всех образцов оказалось характерным невыполнение закона Кюри-Вейсса, что говорит о размытии фазового перехода. По температурным зависимостям  $\epsilon(T)$  при температурах от 25 до 150<sup>0</sup>С расчетным путем получены значения температуры Кюри. Эта температура оказалась существенно различной для разных составов образцов, что еще раз подтверждает зависимость свойств керамики от стехиометрии.

### Заключение

Анализ имеющихся на сегодняшний день экспериментальных данных по изучению влияния отклонений содержания кислорода от стехиометрического на физические свойства образцов со структурой перовскита не дает точной картины наблюдаемых изменений в структуре и свойствах. Экспериментальное изучение синтеза нестехиометрических составов  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbMg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{2,75}$  показало, что образование перовскитовой фазы наиболее вероятно соответствует эффектам, характерным для нанокристаллических материалов. В ходе исследования установлено, что свойства полученной сегнетокерамики на основе магнониобата свинца существенно зависят от стехиометрии. В керамике не реализуется структура с наперед заданным соотношением магния и ниобия; часть этих веществ идет на образование перовскитовой структуры, а часть выделяется в виде примесных фаз.

В синтезированных образцах наблюдался размытый фазовый переход.

Таким образом, исследования природы и условий формирования структурных и электромагнитных свойств керамических образцов с замещениями разновалентными ионами магния и ниобия в В-подрешетке и отклонениями от стехиометрии по кислороду являются перспективными как в плане определения взаимосвязи и взаимовлияния структурных параметров на физические свойства, так и в связи с насущной необходимостью создания перспективных функциональных материалов и управления их характеристиками.

## Литература

1. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Н.Е. Пасынков, М.С. Шур Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
2. R. Blinc. *Advanced ferroelectricity*. - Oxford; New York: Oxford University Press, 2011. 271 p.
3. М.Ф. Куприянов, Е.Г. Фесенко О свинецсодержащих перовскитах с дефектами в анионной части, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. // Известия АН СССР. Серия физическая. 1967. Т. 31. №. 7. С. 1086-1089.
4. З. Суровяк, Д. Чекай, М.Дж.М. Гомес, Н.Б. Кофанова, Ю.А. Куприна, Е.В. Чебанова, М.Ф. Куприянов Кристаллохимический аспект реконструктивных фазовых переходов пироклор-перовскит в сложных оксидах // Известия РАН. Серия физическая. 2002. Т. 66. №. 6. С. 866-868.
5. J. Hwang, R.R. Rao, L. Giordano, Y. Katayama, Y. Yu, Y. Shao-Horn, Perovskites in catalysis and electrocatalysis. *Science*, 2017. 358(6364), p.751–756.
6. S.B. Vakhrushev, В.Е. Кvjatkovskiy, А.А. Naberezhnov, N.M. Okuneva, В.Р. Tolerverg Glassy phenomena in perovskite-like crystals. // *Ferroelectrics* 1989, 90, p. 173-176.
7. R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru. Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics. // *Advances in Physics*, 2011. 60(2).p. 229–327.
8. A.Verbaere, Y.Piffard, Z.G.YE, E. Husson Lead magnoniobate crystal structure determination. // *Mat. Res. Bull.* 1992. 27, p.1227.
9. A R. Lebedinskaya, N G. Kasparova Features of the structural model of the low-temperature phase of lead magnesium niobate - relaxor ferroelectric. // *Advanced Materials*, 2019. 224, p.267.

# УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 ПРИ ОБРАБОТКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

**А.Х. Валеева, А.Х. Ахунова, М.Ф. Имаев, Р.Ф. Фазлыяхметов**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
valeevs@mail.ru*

**Аннотация.** Проведено исследование влияния длины наконечника инструмента при обработке трением с перемешиванием (ОТП) на упрочнение области сварного шва алюминиевого сплава Д16. По результатам натуральных и модельных экспериментов установлено, что для заготовки толщиной 3.0 мм необходимой и достаточной длиной наконечника является 2.0 мм, т.к. в данном случае обеспечивается перемешивание по всей толщине. Установлено, что при ОТП сплава Д16 происходит твердорастворное упрочнение области сварного шва за счет выделения частиц интерметаллидных фаз.

## Введение

Сварку трением с перемешиванием (СТП) применяют в основном для соединения материалов со сравнительно низкой температурой плавления, прежде всего алюминиевых сплавов [1]. Согласно данной технологии, сварка листовых заготовок производится с помощью сил трения, создаваемого инструментом [2], состоящим из заплечика и наконечника. Инструмент, вращающийся с высокой скоростью, перемещается вдоль линии соединения двух жестко закреплённых заготовок. Аналогичной процессу СТП является перемешивающая фрикционная обработка или обработка трением с перемешиванием (ОТП). Единственное отличие заключается в том, что не происходит соединения двух заготовок металла, заготовка изначально является монолитной. В результате ОТП происходит измельчение зеренной структуры и повышение комплекса механических свойств металлического материала [3, 4].

Результат ОТП зависит, в частности, от конструкции инструмента, которая влияет на тепловыделение, течение материала, усилия и другие выходные характеристики [3-5].

Целью данной работы было определить зависимость микроструктуры и твердости алюминиевого сплава Д16 от глубины погружения инструмента в заготовку, а также провести моделирование распределения температуры в зоне инструмента в зависимости от длины наконечника.

## Методики эксперимента

В качестве материала исследования был выбран промышленный деформируемый термоупрочняемый алюминиевый сплав Д16 в виде листов толщиной 3 мм. Для проведения ОТП использовали инструмент, модель которого показана на рис. 1. Выдвигаемый наконечник имеет левую резьбу. На плечике имеются два спиралеобразных выступа. Длину наконечника варьировали от 1.6 мм до 2.2 мм. Сварку проводили при скорости перемещения инструмента  $v=3$  см/мин, частоте вращения  $\omega=1000$  об/мин и осевом усилии  $P=2$  кН.



Рис. 1. Модель инструмента для ОТП. Направление вращения наконечника показано стрелкой.

Микротвердость определяли по методу Виккерса на цифровом микротвердомере MVDM 8 «AFFRY» при нагрузке 0.5 Н и длительности ее приложения 10 секунд. Измерения проводили на образцах шириной 22 и толщиной 3 мм, вырезанных поперек сварного шва. Микротвердость определяли в точках пересечения воображаемых прямых на схеме, приведенной на рис. 2. Ошибка измерения микротвердости не превышала 5%.



Рис. 2. Схема расположения точек на образце, в которых измерялась микротвердость.

Процессы тепловыделения в образце изучали при моделировании в среде программного продукта DEFORM-3D. Конечно-элементная модель заготовки состояла из 60000 элементов, а инструмента - из 32000. Поведение материала заготовки описывали с помощью модели Джонсона-Кука, входящей в стандартную библиотеку DEFORM-3D. В целях уменьшения погрешности расчета теплофизические свойства сплава Д16 были приняты постоянными и равными значениям, достигаемым в материале при температуре 600°C. При сварке заготовки задавали условия теплообмена с окружающей средой. Инструмент принимали абсолютно жестким телом. В качестве материала инструмента выбрали инструментальную сталь AISI-D2. Рассмотрели наконечники в форме цилиндра с разной длиной: 1.6, 1.8, 2.0, 2.2 мм. Диаметр нижней части наконечника составлял 2 мм. Коэффициент трения принимали равным 0.5.

### Результаты и обсуждение

Результаты измерения микротвердости приведены на рис. 3. Обработка материала перемешиванием привела к существенному росту микротвердости в центре шва и в стороне набегания с  $53 \pm 4$  HV до  $110 \pm 8$  HV.

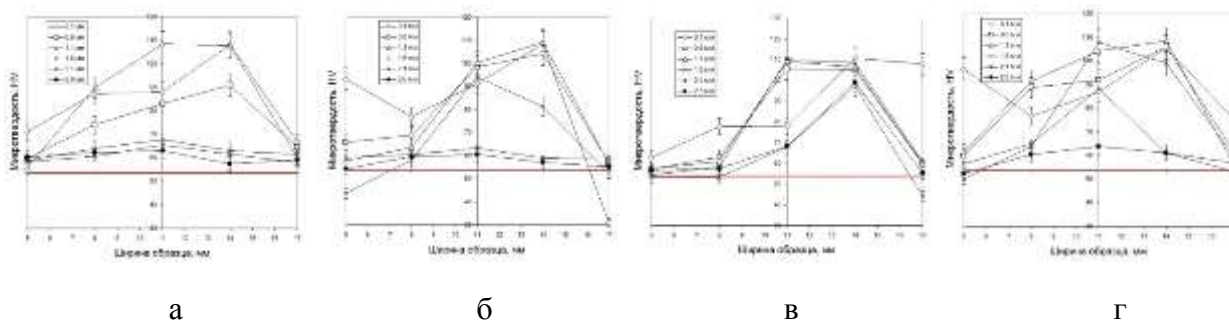


Рис. 3. Микротвердость образцов, обработанных наконечником разной длины: 1.6 мм (а), 1.8 мм (б), 2.0 мм (в), 2.2 мм (г). Горизонтальной линией показана исходная микротвердость.

Можно видеть, что при длине наконечника 1.6 мм изменение микротвердости происходит только в верхней части образца, до глубины 1.6 мм. При увеличении длины наконечника до 1.8 мм, изменения микротвердости наблюдаются в более глубоких слоях образца (до 2.1 мм) (рис. 3б). При обработке наконечником длиной 2.0 мм упрочнение происходит во всех слоях образца (рис. 3в). Следует отметить достаточно сильное (двукратное) упрочнение стороны набегания, при этом наибольшие значения микротвердости практически не зависят от длины наконечника. Дальнейшее увеличение до 2.2 мм, кроме того, что, так же, как и в предыдущем случае, повышает микротвердость всех слоев образца, обеспечивает более равномерное упрочнение обеих сторон шва.

Исследование микроструктуры методом световой микроскопии позволило увидеть на поверхности травленых шлифов ярко выраженные полосы, так называемые «луковые кольца», а также зону термомеханического воздействия (рис. 4).



Рис. 4. Составное макроскопическое изображение образцов, обработанных наконечником разной длины: 1.6 мм (а), 1.8 мм (б), 2.0 мм (в), 2.2 мм (г).

Сканирующая электронная микроскопия показала следующее. В исходном состоянии в сплаве в равновесии с алюминиевой матрицей –  $\alpha$ -твердым раствором меди и магния в



алюминии – находятся грубые и мелкие частицы избыточных  $S$  ( $Al_2CuMg$ ) и  $\theta$  ( $Al_2Cu$ ) фаз [6]. После ОТП наблюдали частицы двух избыточных фаз, отличающихся морфологией. Крупные сложной (скелетообразной) формы частицы, располагались преимущественно в стороне набегания. Более мелкие компактные частицы присутствовали во всей зоне термомеханического воздействия. Исследование химического состава частиц, выполненное методом энергодисперсионного анализа, позволяет отнести их к упрочняющим  $Al_{15}Si_2(CuFeMn)_3$  и  $\theta$  ( $Al_2Cu$ ) фазам, соответственно.

Образование и коагуляция стабильной  $\theta$ -фазы ( $Al_2Cu$ ), а также появление фазы  $Al_{15}Si_2(CuFeMn)_3$  обычно наблюдают после нагрева до температур 300–400°C [6]. По-видимому, в процессе ОТП происходит разогрев материала до таких температур, при этом время остывания образца до комнатной температуры достаточно продолжительное. Поэтому повышение твердости области сварного шва сплава Д16 при ОТП частично связано с выделением этих частиц.

Полученные результаты частично подтверждаются данными распределения температуры в зоне термомеханического воздействия, полученными в результате конечно-элементного моделирования. На рис. 5 представлена схема расположения точек, в которых производили мониторинг температуры, а также графики остывания образца после окончания процесса ОТП, проведенного инструментом с разной длиной наконечника.

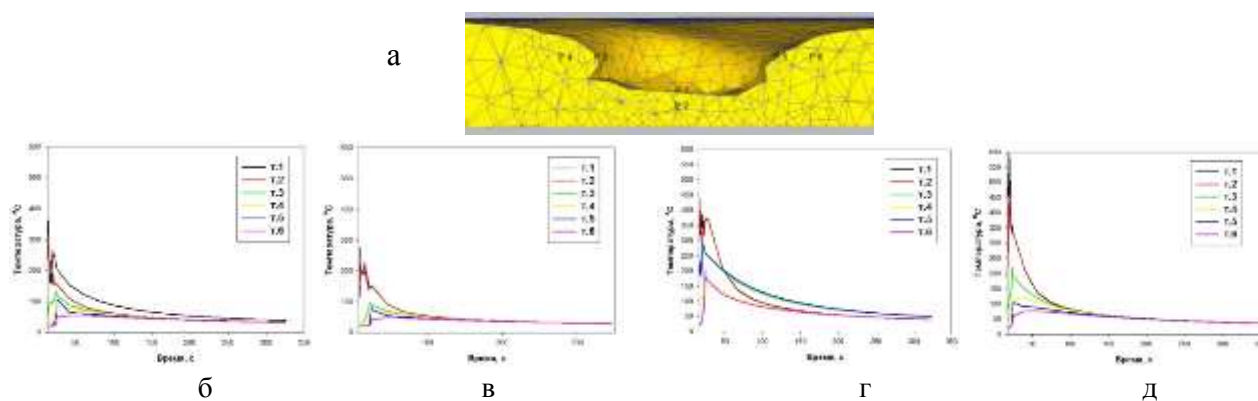


Рис. 5. Схема расположения контролируемых точек в образце (а) и график остывания при разной длине наконечника: 1.6 мм (б), 1.8 мм (в), 2.0 мм (г), 2.2 мм (д).

Видно, что при всех длинах наконечника температура, по крайней мере под наконечником, достигает или превышает 300°C, что согласуется с наблюдением  $\theta$ -фазы ( $Al_2Cu$ ) и фазы  $Al_{15}Si_2(CuFeMn)_3$ . Кроме того, обработка заготовки наконечником длиной 2.0 мм обеспечивает более равномерный разогрев во всей зоне термомеханического воздействия (рис. 5г).

### Выводы

1. По результатам натурных и модельных экспериментов установлено, что для ОТП заготовки из алюминиевого сплава Д16 толщиной 3.0 мм необходимой и достаточной длиной наконечника является 2.0 мм, т.к. в данном случае обеспечивается перемешивание по всей толщине.
2. При обработке трением с перемешиванием алюминиевого сплава Д16 происходит твердорастворное упрочнение области сварного шва с образованием интерметаллидных фаз  $Al_{15}Si_2(CuFeMn)_3$  и  $\theta$  ( $Al_2Cu$ ).

### Литература

1. S.Mironov, Y.S.Sato, H.Kokawa.//J.of Mat.Sc.&Tech.34,58(2018).DOI:10.1016/j.jmst.2017.10.018
2. Elyasi, H.Derazkola, M.Hosseinzadeh//J.of Eng.Man.230,1234(2016).DOI:10.1177/0954405416645986
3. M.Assidi, L.Fourment, S.Guerdoux, T.Nelson.//Int.J.of Mach.Tools and Manuf.50(2),143(2010).
4. T.R. McNelley. Lett. Mater., 2015, 5(3) 246-250. DOI:10.22226/2410-3535-2015-3-246-252.
5. А.И.Рудской, А.А.Наумов, Е.В.Черников.//Цв.мет.Ч.мет.Спец.вып.2014, 24-28.
6. Л.Ф.Мондольфо. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия.1979–640 с.

# ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА ТЕПЛОВЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ И НАМАГНИЧЕННОСТИ НАСЫЩЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Ni

**К.А. Крылова<sup>1,2</sup>, И.Х. Биткулов<sup>1</sup>, Р.Р. Мулюков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Башкирский государственный университет, Уфа*  
bukreevakarina@gmail.com

**Аннотация.** Кручением под квазигидростатическим давлением получены наноструктурные образцы сплавов Fe - 36% Ni и Fe - 50% Ni с размером фрагментов около 100 нм. Сформированная наноструктура приводит к снижению теплового расширения сплавов Fe - 36% Ni и Fe - 50% Ni в 2,2 и 1,2 раза соответственно. Однако последующий отжиг инварного сплава ведет к формированию дисперсной ОЦК фазы не наблюдаемой в крупнокристаллическом инваре. Она влияет на аномальный рост теплового расширения и на сохранение намагниченности при температуре выше температуры Кюри. Однако полученные данные показывают, что, варьируя температуру отжига после наноструктурирования можно добиться необходимого значения теплового расширения в исследуемых сплавах, а это расширит области их применения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН.

## Введение

Сплавы системы Fe-Ni уникальны тем, что, варьируя количество растворенных атомов Ni в Fe можно оказывать существенное влияние на физические свойства конечного сплава. Одним из самых удивительных сплавов данной системы является инвар 36Н [1,2], содержащий 36% Ni, обладающий аномально низким значением теплового коэффициента линейного расширения (ТКЛР)  $\alpha \approx 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в определенном интервале температур, благодаря чему, он нашел широкое применение в современной технике и приборостроении. Однако изменение содержания никеля всего на  $\pm 5\%$  приводит к резкому возрастанию ТКЛР и, например, для сплава 50Н  $\alpha \approx 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [1]. Отметим, что сплав 50Н является прецизионным магнитно-мягким материалом, он применяется для сердечников малогабаритных силовых трансформаторов, дросселей, реле и т.д.

Важным недостатком сплавов системы Fe-Ni, ограничивающим их применения, является низкая прочность и твердость, к примеру предел прочности на растяжение у сплава 36Н меньше 500 МПа [3, 4], а предел кратковременной прочности ленты из сплава 50Н составляет 450 МПа [1]. На сегодняшний день для повышения эксплуатационных свойств сплава Fe-36%Ni применяют легирование, которое приводит к снижению величины ТКЛР [5, 6]. Еще одним эффективным методом повышения прочностных свойств сплавов является деформационное наноструктурирование. В работе [7] установлено, что микротвердость железоникелевого сплава Fe-36% Ni в наноструктурном (НС) состоянии составила 4250 МПа, хотя в крупнокристаллическом (КК) – она равна 1300 МПа [3]. НС материалы не только характеризуются высокой прочностью, но и обладают уникальными физическими свойствами не характерными для материалов в КК состоянии [8-10]. Поэтому детальное исследование влияния наноструктурирования на сплавы системы Fe-Ni в разном структурном состоянии представляет научный и практический интерес.

В связи с этим данная работа посвящена исследованию влияния деформационного наноструктурирования на ТКЛР и намагниченность насыщения сплавов системы Fe-Ni: Fe-36%Ni и Fe-50%Ni (близкие по составу к 36Н и 50Н соответственно).

## Результаты и обсуждение

Деформационное наноструктурирование образцов сплавов системы Fe-Ni проводилось методом кручения под квазигидростатическим давлением на наковальнях типа Бриджмена. Для получения разных структурных состояний образцы после деформации подвергались отжигу в вакууме при температурах от 100 до 500  $^\circ\text{C}$  в течении 30 минут. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что структура после

наноструктурирования представляет собой фрагменты со средним размером около 100 нм (рис.1). Последующий отжиг сплавов в НС состоянии приводит к формированию равноосных зерен, средний размер которых монотонно возрастает с ростом температуры отжига.

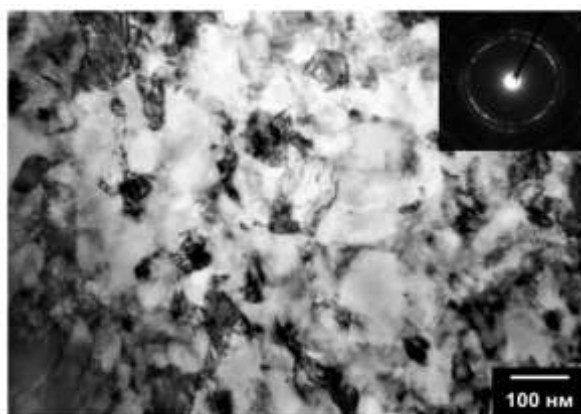


Рис. 1. Структура инварного сплава Fe-36%Ni после деформационного наноструктурирования

На рис.2 (а) и (б) представлена зависимость ТКЛР от температуры отжига сплавов Fe - 36% Ni и Fe - 50% Ni после деформационного наноструктурирования. Видно, что наноструктурирование приводит к уменьшению коэффициента  $\alpha_{20^\circ\text{C}}$  в 2,2 раза в случае инварного сплава (рис.2 (а)) и в 1,2 раза - Fe - 50% Ni (рис.2 (б)). Возрастание ТКЛР на рис. 2 (а) при  $T_{\text{отж}} = 350 - 420^\circ\text{C}$  связано с выделением в сплаве Fe - 36% Ni менее плотноупакованной ОЦК фазы [10], которая при температуре выше  $420^\circ\text{C}$  растворяется, приводя к снижению  $\alpha_{20^\circ\text{C}}$ . В случае сплава Fe - 50% Ni ТКЛР с ростом температуры отжига монотонно возрастает. При  $500^\circ\text{C}$  величина теплового расширения обоих сплавов приближается к значению характерному для КК состояния.

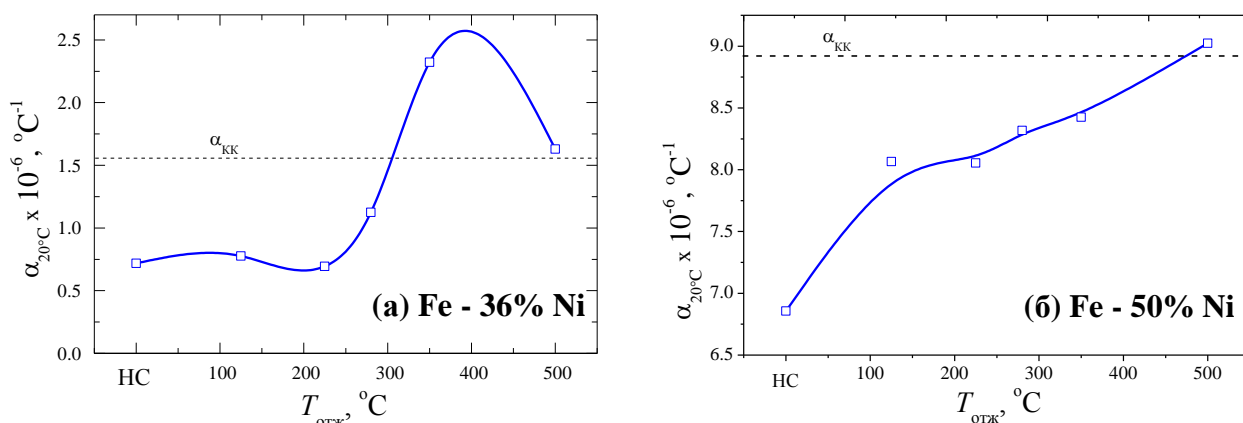


Рис. 2. Зависимость ТКЛР от температуры отжига сплавов Fe-36%Ni (а) и Fe - 50% Ni (б) после деформационного наноструктурирования, где точка НС соответствует термическому расширению сплавов сразу после наноструктурирования, а  $\alpha_{\text{КК}}$  – значению ТКЛР в КК состоянии [1,2]

На рис.3 представлены кривые изменения намагниченности насыщения в процессе нагрева сплавов Fe - 36% Ni (а) и Fe - 50% Ni (б) после деформационного наноструктурирования. Намагниченность сплава Fe - 50% Ni (см. рис.3 (б)) монотонно уменьшается при нагреве вплоть до температуры Кюри  $T_{\text{К}} = 460^\circ\text{C}$ . В случае сплава Fe - 36% Ni (см. рис.3 (а)) намагниченность насыщения  $\sigma/\sigma_0$  сохраняется при  $T > T_{\text{К}}$  (для данного

сплава  $T_K = 260$  °С). Это связано с выделением ОЦК фазы, у которой температура Кюри выше, чем у основной ГЦК фазы.

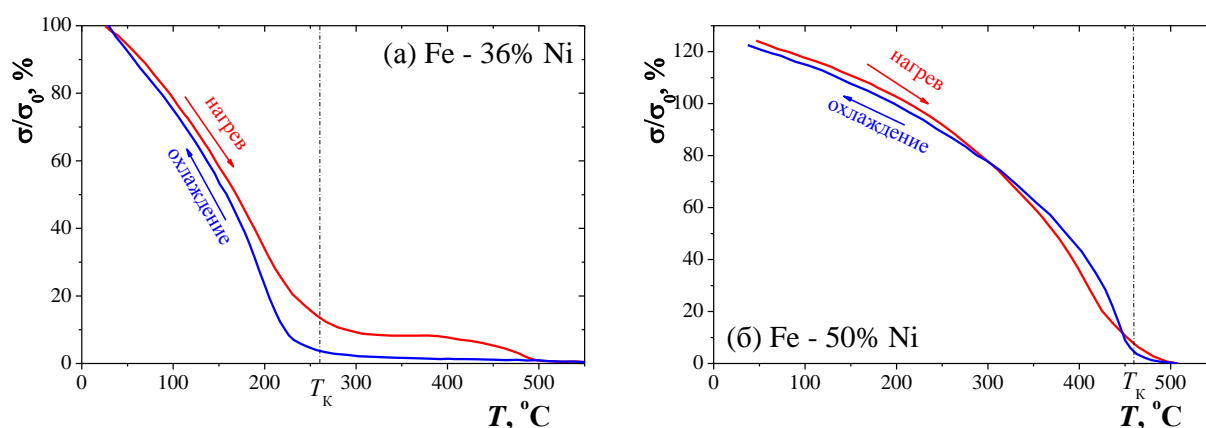


Рис. 3. Изменение намагниченности насыщения при нагреве сплавов Fe-36%Ni (а) и Fe - 50% Ni (б) после деформационного наноструктурирования.  $T_K$  – характеристическая температура Кюри

### Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что формирование НС приводит к снижению ТКЛР сплавов Fe – 36% Ni и Fe – 50% Ni в 2,2 и 1,2 раза соответственно по сравнению с КК состоянием. Формирование НС с последующим отжигом при  $T_{отж}$  выше 300 °С вызывает выделение в инварном сплаве Fe – 36% Ni ОЦК фазы, образование которой приводит к аномальному росту теплового расширения и к сохранению намагниченности насыщения при температуре выше температуры Кюри.

### Литература

- ГОСТ 10994-74. Сплавы прецизионные. Марки.
- W.D. Callister. // Materials Science and Engineering: An Introduction, 7th edition, John Wiley & Sons, NY, 2007, P. 729.
- Vinogradov, S. Hashimoto, V.I. Kopylov // Materials Science and Engineering: A. 2003. 355 (1–2). P.277-285.
- Y. Tu, J. Xu, J. Zhang, et al. // Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material. 2007. 14. P.46.
- A.A. Gulyaev, E.L. Svistunova // Scripta Metallurgica et Materialia. 1995. 33. P.1497-1503.
- R.M. Wang, Y.G. Song, Y.F. Han // Journal of Alloys and Compounds. 2000. 331. P.60-64.
- R.R. Mulyukov, I.Z. Sharipov, K.A. Bukreeva, I.Kh. Bitkulov // The Physics of Metals and Metallography. 2010. 109(3). P. 234-237.
- R.R. Mulyukov, V.A. Kazantsev, Kh.Ya. Mulyukov, A.M. Burkhanov, I.M. Safarov, I.Kh. Bitkulov // Rev.Adv.Mater.Sci. 2006. 11. P. 116-121.
- I.Kh. Bitkulov, A.M. Burkhanov, V.A. Kazantsev, R.R. Mulyukov, Kh.Ya. Mulyukov, I.M. Safarov // The Physics of Metals and Metallography. 2006. 102(1). P. 91-96.
- K.A. Krylova, I.Kh. Bitkulov, R.R. Mulyukov // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. 447. 012015.
- R.Z. Valiev, A.V. Korznikov and R.R. Mulyukov. // Materials Science and Engineering. 1993. A168. P.141-148.

# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ В НЕМ НИТРИДА БОРА

**Большаков Б.О., Смыслов А.М.**

*Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа*  
bobolshakov@gmail.com

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследований структуры и свойств композиционного металлокерамического материала ПХ13М2-ВN в зависимости от содержания в нем нитрида бора. Показано, что введение в состав исходной шихты нитрида бора в количестве более 2% по массе приводит к формированию в структуре протяженной зернограничной пористости и тонкодисперсных прослоек h-BN, обеспечивающих высокий уровень истираемости материала. Определено влияние содержания нитрида бора на физико-механические свойства композита. Разработана феноменологическая модель формирования структуры композиционных материалов с добавками элементов с графитоподобной структурой.

Условия эксплуатации некоторых деталей машин обуславливают необходимость разработки новых конструкционных материалов одновременно способных легко истираться при контактном воздействии и обладать достаточно высоким комплексом физико-механических свойств.

Наиболее перспективным и экономически целесообразным способом производства таких деталей является порошковая металлургия, которая позволяет варьировать в широком диапазоне химическим составом материала, условиями спекания, тем самым регулировать свойства готового изделия. При этом, реализация сочетания в материале достаточно высокой прочности и высоких показателей истираемости возможна за счет введения в состав исходной шихты специальных добавок с графитоподобной структурой [1-5].

Наиболее остро вопрос разработки материала, сочетающего в себе хорошую коррозионную и эрозионную стойкость, достаточный уровень механических характеристик и высокие показатели прирабатываемости, стоит в турбиностроительной отрасли машиностроения. Применяемые на сегодняшний день в отечественных паровых и газовых турбинах уплотнительные материалы (сотовые и щеточные уплотнения) не способны эффективно работать на протяжении всего межремонтного интервала с обеспечением сохранности геометрии гребней бандажных полок лопаток при их задевании об уплотнение [6]. Поэтому разработка композиционных материалов уплотнений нового поколения для применения в конструкциях уплотнений паровых и газовых турбин является весьма актуальной задачей.

В данной работе исследовано влияние содержания гексагонального нитрида бора в составе исходной шихты на микроструктуру и физико-механические свойства металлокерамического композиционного материала ПХ13М2-ВN.

Установлено, что введение небольшого количества нитрида бора оказывает эффект «смачивания» при прессовании, способствует увеличению площади соприкосновения металлических частиц друг с другом. При этом, в микроструктуре наблюдается формирование дисперсных наноразмерных, толщиной 20...500 нм, прослоек нитрида бора как по границам зерен, так и внутри них. С увеличением содержания h-BN увеличивается объемная доля протяженных зернограничных пор.

Изменение прочностных характеристик с увеличением содержания нитрида бора носит экстремальный характер. Максимум свойств достигается при введении в состав 2% по массе нитрида бора.

Полученные данные по изменению структуры материала с увеличением содержания нитрида бора позволили рассмотреть вопрос ее формирования, предварительно разделив

поставленную задачу на 2 составляющие: 1 – влияние деформации при прессовании, 2 – влияние высокой температуры при спекании. При прессовании часть равномерно распределённых частиц h-BN в объеме шихты оказывает эффект «смачивания», способствуя более плотному прилеганию частиц металлического порошка друг другу. При этом, частицы нитрида бора в условиях постепенного уплотнения материала, частично подвержены либо прямому быстрому вытеснению в более свободные зоны пониженной плотности, где развитие процессов деформации не началось из-за недостаточности прикладываемого усилия, либо постепенному медленному вытеснению за счет разрушения взаимосвязи крайних, граничащих с металлическими частицами, слоев (расслаивание частиц нитрида бора). В конечном итоге направленное движение частиц нитрида бора в процессе прессования приводит к формированию в объеме компактов закрытой зернограничной пористости, заполненной частицами BN (области с повышенной концентрацией BN) (рис. 2).

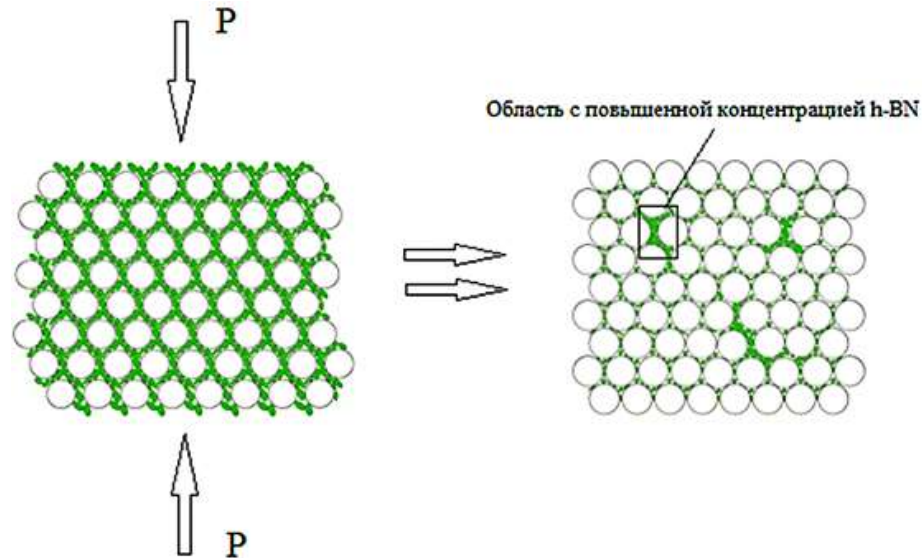


Рис. 2. Феноменологическая модель влияния деформации на формирование структуры металлокерамического композиционного материала

При спекании формирование структуры происходит по модели, описанной в работе [7]. На границах раздела, в которых имеются точечные контакты металлических частиц друг с другом, или толщина нитридной прослойки настолько мала, что вследствие термического расширения металлического порошка ПХ13М2 возможно их соприкосновения друг с другом, развиваются процессы диффузионного массопереноса, происходит образование перемычек спекания и слияние металлических частиц с образованием более крупных зерен. При этом, возможно частичное поглощение частиц h-BN растущими металлическими зернами (рис. 3.). По границам раздела с большим содержанием керамических частиц и в областях с повышенной концентрацией нитрида бора развитие процессов массопереноса и рекристаллизации блокируется.

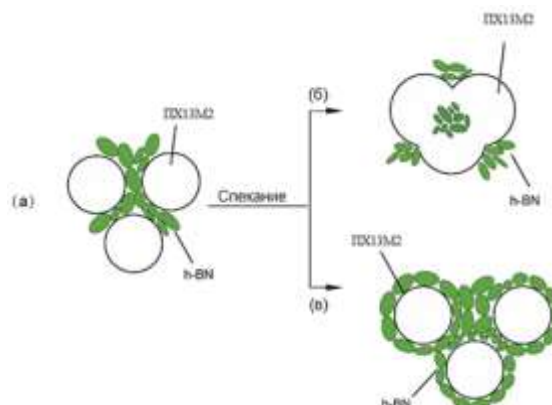


Рис. 3. Феноменологическая модель формирования структуры при спекании

## Заключение

Введение в состав порошковых компактов ПХ13М2 мелкодисперсного ВN с графитоподобной структурой приводит к формированию в процессе деформации протяженной закрытой зернограничной пористости заполненной частицами нитрида бора.

Деформационная обработка исходной шихты порошковых компактов ПХ13М2-ВN приводит к образованию дисперсных наноразмерных, толщиной 20...500 нм, прослоек нитрида бора по границам зерен за счет частичного расслоения частиц нитрида бора.

В процессе спекания, вследствие развития процессов диффузионного массопереноса, происходит поглощение растущими металлическими зёрнами дисперсных частиц ВN.

Изменение содержания нитрида бора в порошковых компактах ПХ13М2-ВN позволяет варьировать в широком диапазоне их физическими и механическими свойствами.

Представленные феноменологические модели влияния деформационной и термической обработки описывают процесс формирования структуры композиционных материалов на металлической основе с добавками компонентов, относящихся к категории твердой смазки.

## Литература

1. C.H. Ding, C.H. Liu, Z.M. Yang, Y.P. Wang, Z.B. Sun, L. Yu // *Compos Sci Technol*. 2010. Vol. 70. pp. 1000–1005.
2. H. Kato, M. Takama, Y. Iwai, K. Washida, Y. Sasaki // *Wear*. 2003. Vol. 255. pp. 573–580.
3. S. Dhanasekaran, R. Gnanamoorthy // *Mater Des*. 2007. Vol. 28 pp. 1135–1141.
4. T. Saito, F. Honda // *Wear*. 2000. Vol. 237. pp. 253–60.
5. L. Du, C. Huang, W. Zhang, T. Li, W. Liu // *Surf Coat Technol*. 2011. Vol. 205. pp. 3722–3729.
6. Б.О. Большаков, Р.Ф. Галиакбаров, А.М. Смыслов, А.С. Кулешов, К.М. Усачев // *Электрические станции*. 2020. №5. С. 25-30.
7. Li Ting, Yi Danqing, Hu Jun, Xu Jiao, Liu Junlei, Wang Bin // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 723. pp. 345-353.

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ НИКЕЛЯ, ДЕФОРМИРОВАННОГО ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО АЗОТА

**И. Ш. Валеев, Р. Р. Ильясов, А. Х. Валеева, О. Ш. Ситдиков, М. В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
valeevs@mail.ru

**Аннотация.** Исследовано влияние энергии электроимпульсной обработки (ЭИО) на структуру и твердость никеля, деформированного при температуре жидкого азота. Материал был подвергнут изотермической криогенной прокатке со степенью 90% и последующей ЭИО в интервале интегральных плотностей тока  $K_j$  от 0,06 до  $0,157 \times 10^5 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$ , соответствующих расчетным температурам от 130 до  $650^\circ\text{C}$ . Обнаружено, что до  $K_j = 0,112 \times 10^5 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$ , имел место возврат наклепанной структуры с незначительным падением твердости, а при более высоких плотностях тока протекала статическая рекристаллизация с формированием однородной мелкозернистой структуры. Обсуждены механизмы формирования такой структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-08-00953А.

Одним из перспективных и относительно малоисследованных способов получения ультрамелкозернистых (УМЗ) металлических материалов является так называемая криогенная деформация, проводимая при температурах ниже 120К ( $-153^\circ\text{C}$ ) [1-8]. Считается, что низкие температуры деформации, подавляя процессы возврата, способствуют накоплению внутренних напряжений за счет экстремально высокой плотности дефектов кристаллической структуры, и тем самым активизируют динамические и статические процессы измельчения зерен как непосредственно при деформировании, так и при последующем термическом воздействии. Однако в ряде исследований было показано, что криогенные условия деформирования сами по себе не гарантируют получения предельно мелкозернистой структуры. Так криогенная прокатка чистого алюминия не привела к формированию ожидаемой нанокристаллической структуры и даже не обеспечила значимого измельчения микроструктуры [1,7]. А исследования на поликристаллической меди показали, что низкие температуры деформации, подавляя двойное поперечное скольжение дислокаций, затрудняли формирование деформационно-индуцированных границ, и, таким образом, замедляли развитие фрагментации микроструктуры и образование новых зерен. При этом, в [9-11] показано, что двухстадийная обработка металлов и сплавов, включающая криогенную прокатку и последующую электроимпульсную обработку (ЭИО) все же придают им УМЗ строение. Причем, именно ЭИО играет при этом доминирующую роль, обеспечивая оптимальные температуру и время термического воздействия на криогенно деформированный материал, позволяя тем самым предельно измельчить зерна за счет быстрого нагрева и короткого времени прохождения рекристаллизационных процессов.

Цель работы - определить влияние энергии ЭИО на структуру и твердость никеля, деформированного при температуре жидкого азота.

В качестве материала исследования использовали никель марки НП2 по ГОСТ 492-73. Слитки были осаждены при  $850^\circ\text{C}$ , затем отожжены при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2-х часов. Последующую деформацию механически вырезанных листовых заготовок осуществляли многопроходной прокаткой с суммарной степенью обжатия 90% при  $T = -196^\circ\text{C}$ . Прокатку проводили в изотермических условиях на лабораторном шестивалковом стане, которые обеспечивали предварительным охлаждением съемных рабочих валков и заготовок в ванне с жидким азотом в течение 60 минут. Скорость прокатки не превышала 100 мм/мин, степень деформации за проход составляла порядка 5%.

Электроимпульсную обработку проводили на плоских образцах толщиной 0.4 мм, имевших форму образцов для механических испытаний с размерами рабочей части  $3 \times 4 \text{ мм}^2$ . Образцы, вырезанные вдоль направления прокатки, фиксировали в массивных захватах,



через которые подводился ток. Температуру нагрева рабочей части определяли по графику зависимости расчетной температуры от плотности тока  $S(T_C) = K_j$ , где

$$S(T_C) = \int_{T_1}^{T_C} \rho c \sigma_e dT, K_j = \int_0^{\tau} j^2 dt, T_C - \text{расчетная температура, } T_1 - \text{начальная температура образца,}$$

$\tau$  - длительность электрического импульса. Для выбранных параметров тока (от  $K_j = 0,06 \cdot 10^5 \text{ A}^2\text{с}/\text{мм}^4$  до  $K_j = 0,157 \cdot 10^5 \text{ A}^2\text{с}/\text{мм}^4$ ), интервал расчетной температуры нагрева образцов изменялся примерно от 130 до 650 °С.

Микротвердость определяли по методу Виккерса на микротвердомере MVDM 8 «AFFRY» при нагрузке 0.5 Н и длительности ее приложения 10 секунд. Проводили не менее десяти измерений на точку, при этом ошибка измерений не превышала 5%.

Микроструктуру анализировали в плоскости прокатки с использованием сканирующего электронного микроскопа «TESCAN MIRA 3 LMN» и программного комплекса «HKL Channel 5». Картины дифракции индицировали по 6 Кикучи-линиям при шаге сканирования не более 0.5 мкм. В качестве критерия разделения на мало- и высокоугловые границы (МУГ и ВУГ) использовали угол разориентировки 15°. Размер кристаллитов определяли методом эквивалентного диаметра. Средний угол разориентировки межкристаллитных границ ( $\Theta_{\text{ср}}$ ) и долю высокоугловых границ ( $F_{\text{ВУГ}}$ ) определяли по диаграммам распределения разориентировок границ, при этом границы с разориентировкой  $< 2^\circ$  в расчет не принимались. Долю рекристаллизованных зерен ( $F_{\text{рек}}$ ) рассчитывали по EBSD картам как отношение площади рекристаллизованных зерен к площади всех зерен.

Зависимость микротвердости никеля, деформированного при температуре жидкого азота, от энергии ЭИО показана на рис. 1. Видно, что после криопробки твердость никеля составляет около 240 HV и при воздействии импульсами тока вплоть до  $K_j = 0,1 \cdot 10^5 \text{ A}^2\text{с}/\text{мм}^4$ , соответствующей расчетной температуре  $\sim 270^\circ\text{C}$ , практически не изменяется. С увеличением  $K_j$  до  $0,112 \cdot 10^5 \text{ A}^2\text{с}/\text{мм}^4$  происходит резкое падение твердости вплоть до значений недеформированного материала (около 90-100 HV), которые достигаются при дальнейшем повышении энергии ЭИО.

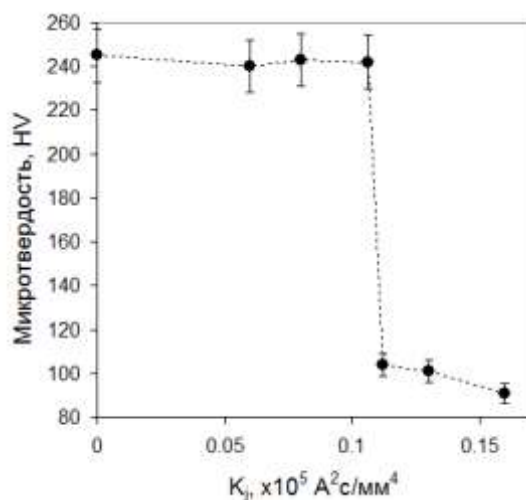


Рис.1. Зависимость микротвердости никеля, прокатанного при температуре жидкого азота, от энергии ЭИО.

СЭМ-EBSD анализ показал, что ЭИО никеля с энергией  $0,106 \cdot 10^5 \text{ A}^2\text{с}/\text{мм}^4$  не вызвала значимых изменений его микроструктуры. Структура частично претерпела возврат и в целом осталась сильнодеформированной, лишь появилось незначительное количество равноосных ультрамелких зерен диаметром 2-3 мкм (рис. 2а) внутри грубых фрагментов исходных зерен (волокон). Основным же структурным компонентом являлись субзерна со средним размером  $\sim 0,3$  мкм, разделенные малоугловыми границами.

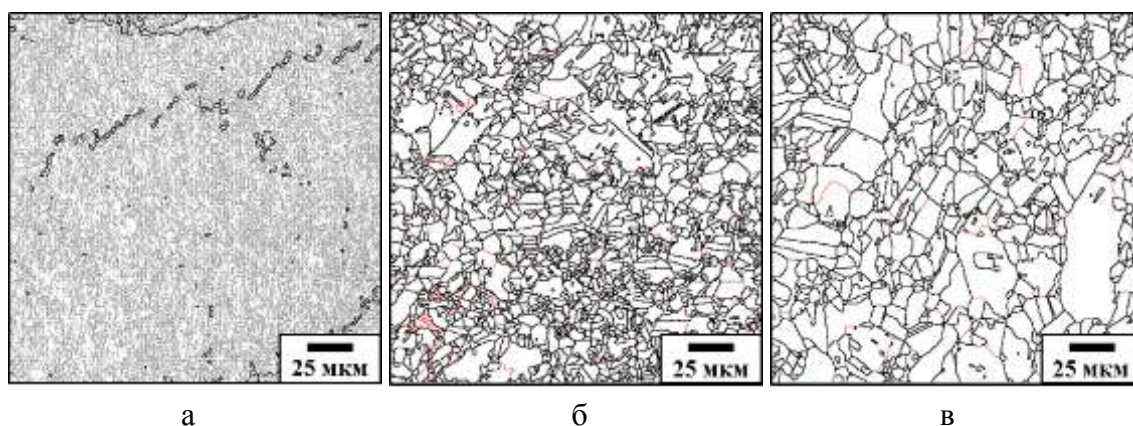


Рис.2. Микроструктура никеля, прокатанного при температуре жидкого азота и подвергнутого электроимпульсной обработке с интегральной плотностью тока ( $K_j$ )  $0,106 \times 10^5$  (а),  $0,112 \times 10^5 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$  (б) и  $0,157 \times 10^5 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$  (в)

При ЭИО с  $K_j = 0,112 \times 10^5 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$  в никеле формировалась практически полностью рекристаллизованная мелкозернистая структура с размером зерна 3,2 мкм (рис. 2б). Для такой структуры характерным было полное отсутствие малоугловых границ и средний угол разориентировки границ, достигший почти  $50^\circ$  (табл. 1). При этом доля двойниковых границ  $\Sigma 3$  составила около 40%, что свидетельствовало о развитии процессов статической рекристаллизации и миграции высокоугловых границ, сопровождающихся формированием двойников отжига.

Таблица 1. Параметры структуры никеля, деформированного при температуре жидкого азота, после ЭИО.

$K_j \times 10^5 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$	$D_{\text{рек}}, \text{ мкм}$	$F_{\text{рек}}, \%$	$F_{\text{ВУГ}}, \%$	$\Theta_{\text{ср}}, ^\circ$	$F_{\Sigma 3}, \%$	HV
0,106	-	0,3	1,5	4,6	0	242
0,112	3,2	90,0	92,0	47,0	39,0	104
0,157	4,9	100,0	93,0	49,0	41,0	91

Дальнейшее увеличение энергии ЭИО привело лишь к незначительному нормальному росту зерен до примерно 5 мкм без заметного изменения других параметров структуры. При этом твердость материала незначительно снижалась (табл. 1).

### Литература

1. Y. Huang, P.B. Prangnell // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 1619–1632.
2. Y.S. Li, N.R. Tao, K. Lu // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 230–241.
3. Y. Zhang, N.R. Tao, K. Lu // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 2429–2440. 94
4. И.А.Гиндин, М.Б.Лазарева, В.П.Лебедев, Я.Д.Стародубов//ФММ.1967.Т.23. С.138-144.
5. И.А. Гиндин, М.Б. Лазарева, В.П. Лебедев и др. // ФММ. 1967. Т. 24. С. 347-353.
6. Mironov S., Korznikov A., Semiatin S.L. // Acta Mater. 58 (2010) 5262-5273.
7. Konkova T., Mironov S., Korznikov A., Semiatin S.L. // Acta Mater. 58 (2010) 5262-5273.
8. L. Voronova, M. Degtyarev, T. Chashchukhina, T. Gapontseva, V. Pilyugin.//Lett. on Mater., 2018, 8(4) 424-428.
9. T. Konkova, I. Valeev, S. Mironov i.e. // J. All. Comp. 659 (2016) 184-192.
10. T. Konkova, I. Valeev, S. Mironov i.e. // J. Mater. Res., Vol. 29, No. 22, 2014, 2727-2737.
11. I.Sh. Valeev, A. Kh. Valeeva, R. R. Ilyasov, O. Sh. Sitdikov, M. V. Markushev // Lett. on Mater. 2019, 9(4), 447-450.

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОБЪЕМНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ЧЕРЕЗ ПРОСЛОЙКУ ВТ22

М.Х. Мухаметрахимов

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

**Аннотация.** Проведены экспериментальные исследования твердофазной свариваемости сплава ВТ6 через прослойку из сплава ВТ22 в температурном интервале проявления низкотемпературной сверхпластичности. Сварка разнородных титановых сплавов позволяет значительно снизить температуру сварки давлением за счет использования сплавов легированных разными элементами. Использование прослойки из сплава ВТ22 с нанокристаллической структурой позволяет локализовать деформацию в зоне соединения за счет существенной разницы между значениями напряжения течения материала прослойки и свариваемых заготовок. Оптимальные свойства сварных соединений достигаются после термической обработки исследуемых титановых сплавов.

## Введение

Важнейшими преимуществами титановых сплавов перед другими конструкционными материалами являются их высокие удельная прочность и жаропрочность в сочетании с высокой коррозионной стойкостью. Кроме того, титан и его сплавы хорошо свариваются, парамагнитны и обладают некоторыми другими свойствами, имеющими важное значение в ряде отраслей техники. Это относится, в первую очередь, к таким отраслям техники как авиастроение, ракетостроение, судостроение, химическое, пищевое и транспортное машиностроение.

Одним из перспективных направлений повышения технологических свойств является значительное измельчение элементов микроструктуры - вплоть до нанокристаллических размеров. Титановые сплавы с наноструктурой обладают рядом уникальных свойств, таких как сочетание высокой прочности и пластичности при комнатной температуре, низкотемпературная и высокотемпературная сверхпластичность (СП) [1].

Для двухфазного титанового сплава ВТ22 применение изотермической прокатки в режиме низкотемпературной СП обеспечивает наноструктурирование непосредственно в процессе получения листа, не прибегая к предварительным операциям деформационной обработки [2].

Целью настоящей работы является исследование твердофазной свариваемости (ТФС) объемного промышленного титанового сплава ВТ6 через прослойку сплава ВТ22 в температурном интервале проявления низкотемпературной СП.

## Материал и методика исследования

Материалом для исследования был выбран промышленный двухфазный титановый микрозернистый (МЗ) пруток диаметром 30 мм из сплава ВТ6 со средним размером зерен  $\alpha$ -фазы 3-5 мкм стандартного химического состава по ГОСТ 19807-91. Изотермической прокаткой были получены листы сплава ВТ22 толщиной 2 мм на опытном стане ЛИС-6/200, содержащие структурные элементы размерами не более 0,3-0,5 мкм [3]. Химический состав приведен в таблице 1:

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сплавов в % согласно ГОСТ 19807-91:

Марка	Химический состав, вес. %											
	Ti	Al	Mo	V	Zr	Cr	Fe	O	Si	C	N	H
ВТ6	Осн.	5,3÷6,5	-	3,5÷5,1	0,3	-	0,25÷0,3	0,15÷0,2	-	0,1	0,05	0,015
ВТ22	79,4-86,3	4,4-5,7	4-5,5	4-5,5	0,3	0,5-1,5	0,5-1,5	0,18	0,15	0,1	0,05	0,015

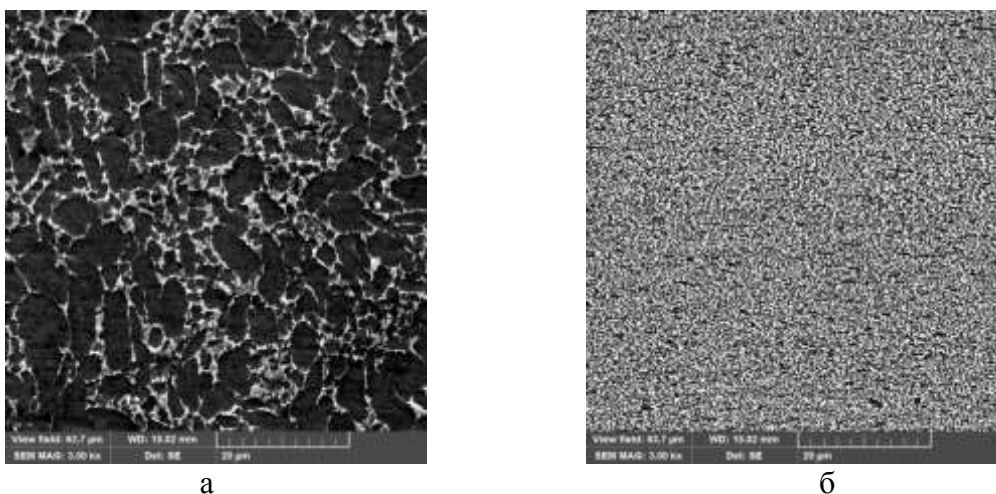


Рис. 1. Микроструктура исследуемого сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и сплава ВТ22 после изотермической прокатки (б)

Сварку давлением цилиндрических образцов общей высотой 58 мм из сплава ВТ6 через прослойку проводили в электрической печи ОКБ-8086 в условиях низкотемпературной СП деформации (Рис. 2, а). Сварку осуществляли при температуре 720°С в течение 120 мин. приложением постоянного давления ( $P=3$  МПа) и с последующей термообработкой при температуре 900 °С. Глубина вакуума в процессе эксперимента была не меньше  $P=2,0 \times 10^{-3}$  Па.

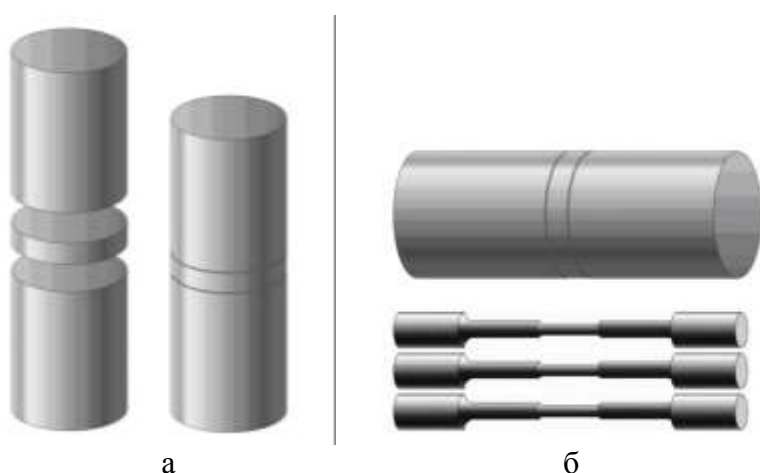


Рис. 2. Схема сварки давлением образцов через прослойку (а) и вырезки после сварки (б)

Металлографические исследования проводили на растровом электронном микроскопе «TESCAN MIRA3 LMU» по относительной объемной доле (протяженности) пор в поперечном сечении зоны соединения. Механические испытания на растяжение проводили на универсальном динамометре «INSTRON-5982» при комнатной температуре и скорости деформирования 1 мм/мин. Механические свойства при

растяжении измерялись на круглых образцах диаметром 3 мм и длиной рабочей части 10 мм (Рис. 2, б). Прочностные характеристики сварных образцов оценивали не только после сварки давлением, но и после термической обработки.

### Результаты и их обсуждение

В результате сварки давлением образовалось неразъемное соединение, границу которого можно было выявить главным образом благодаря разному размеру зерен в прутке и в прослойке, в котором содержатся две зоны раздела металлов – между титановыми сплавами ВТ6 и ВТ22 (зона ВТ6 + ВТ22) и (зона ВТ22 + ВТ6) (рис. 3, а).

Для повышения комплекса механических свойств подвергли термической обработке (ТО) сварных соединений при температуре 900 °С. Это приводит к активизации диффузионных процессов и исчезновению микропор. В результате чего прослойка в

сваренных заготовках приобретает не только крупнозернистую структуру (КЗ), но и одновременно повышенную твердость (рис. 3, б).

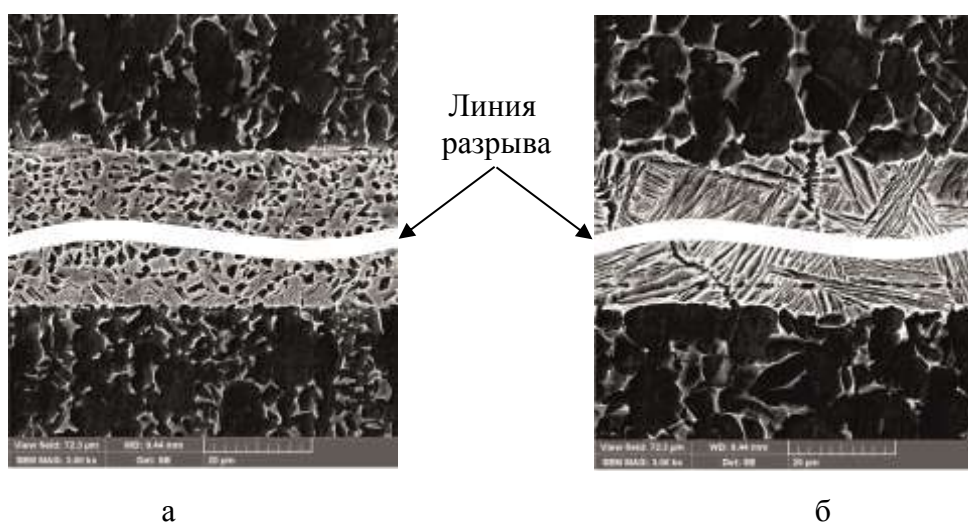


Рис. 3. Микроструктура зон ТФС сварного соединения из сплава ВТ6 через прослойку ВТ22 после сварки при температуре 720 °С (а) и последующей термической обработки в течение 2 часов при температуре 900 °С (б)

Результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре сваренных образцов через нано-прослойку, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели прочности на отрыв

№	Прочность соединения на отрыв, МПа				
	Режим сварки	$\sigma_b$ МПа	$\delta, \%$	$\psi, \%$	Примечание
1	Сварка при 720 °С	975	4,52	2,1	ВТ6 +ВТ22+ВТ6
2	Сварка при 720 + ТО при 900 °С	1108	4,61	4,2	

Как видно, образцы после термической обработки характеризуется хорошим сочетанием прочностных (увеличивается в среднем на 14 %) и пластических свойств.

Таким образом, показана возможность получения равнопрочного ТФС образцов из объемного промышленного титанового сплава ВТ6 через прослойку из сплава ВТ22 при относительно низкой температуре ( $T = 720$  °С) и последующей термической обработки при 900 °С.

### Выводы

Экспериментально показана возможность получения равнопрочного ТФС образцов из объемного промышленного титанового сплава ВТ6 через прослойку сплава ВТ22 в температурном интервале проявления низкотемпературной СП.

### Литература

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученной интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 271 с.
2. Р.Я. Лутфуллин, М.Х. Мухаметрахимов, П.А. Классман, В.В. Астанин. Перспектива изготовления наноструктурного листа из титанового сплава ВТ6 изотермической прокаткой // Перспективные материалы, 2013. Выпуск 15. С. 66-69.
3. В.В. Астанин, Е.Ю. Классман, П.А. Классман. Получение листов сплава ВТ22 с УМЗ структурой путем изотермической прокаткой // Перспективные материалы, 2009. Выпуск 7. С. 14-16.

# МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ СЖАТИИ ЛИТОГО СПЛАВА Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B, ЛЕГИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЕМ

**Т.И. Назарова, К.С. Назаров, С.Н. Сергеев, В.М. Имаев, Р.М. Имаев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
nazarova.ti@mail.ru

**Аннотация.** В работе изучали структуру, фазовый состав и механические свойства при сжатии литых сплавов Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-xDy (где x=0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,8 и 1 ат.%). Добавление в сплав диспрозия приводит к смещению температур фазовых переходов, формированию пластинчато-глобулярной микроструктуры, изменению фазового состава сплава – повышению количества  $\beta(\beta_0)$ -фазы и появлению фаз DyAl<sub>2</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Выполненные механические испытания на сжатие образцов сплава в термически обработанном состоянии показали, что наилучшим сочетанием прочности и пластичности обладает сплав Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Dy.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИПСМ РАН (№ АААА-А17-117041310215-4).

## Введение

Лёгкие жаропрочные интерметаллидные  $\gamma(\text{TiAl})$  сплавы, начиная с 2011 года, применяются в качестве материала лопаток турбины низкого давления в газотурбинных двигателях гражданских самолетов. Между тем низкие технологические свойства  $\gamma(\text{TiAl})$  сплавов продолжают оставаться фундаментальным фактором, сдерживающим широкое применение этих сплавов. С точки зрения повышения технологических свойств  $\gamma(\text{TiAl})$  сплавов малоисследованным является влияние редкоземельных элементов (РЗЭ), которые, как известно, оказывают положительное влияние на многие металлические сплавы [1-3]. В отношении TiAl-сплавов в литературе есть отдельные работы, посвященные влиянию Y, La, Er, Sc, Gd, Dy. Так, согласно [3], введение диспрозия в сплавы системы Ti-Al может приводить к повышению жаропрочности и комнатной пластичности. Цель данной работы – изучение влияния легирования диспрозием в сочетании с термической обработкой на структуру, фазовый состав и механические свойства при сжатии сплава Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B (ат.%).

## Материал и методика эксперимента

Исходные слитки сплавов весом около 30 г изготавливали с помощью дуговой плавки в атмосфере аргона на лабораторной плавильной установке. В базовый сплав добавляли разное количество диспрозия: 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,8 и 1 ат.% (далее обозначенных, соответственно, как сплавы 1-6). Слитки сплавов отжигали при 1100°C с охлаждением в печи; это состояние было обозначено как литое состояние. Далее все сплавы подвергали одинаковой термической обработке. Для микроструктурных исследований использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan Mira 3 LHM в режиме обратно-рассеянных электронов, оснащенный приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Рентгеноструктурные измерения были выполнены на дифрактометре ДРОН-4 с использованием  $\text{CoK}_\alpha$  излучения. Температуры фазовых переходов в сплавах определяли с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. Испытания на сжатие были выполнены при 20 °C с начальной скоростью деформации  $1,2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  для термически обработанных состояний сплавов. Размеры образцов составляли  $\varnothing 5 \times 6$  мм. Испытания проводили до начала разрушения.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 в качестве примера представлена микроструктура сплавов 2, 3 и 5 в литом и термически обработанном состоянии. В сравнении со сплавом 1, добавление 0,1 ат.% диспрозия (сплав 2) практически не влияет на литую структуру, однако приводит к заметному увеличению содержания  $\beta(\beta_0)$ -фазы и формированию пластинчато-глобулярной структуры после термической обработки (рис. 1а,г) [4]. В сплавах 3-6 как в литом, так и в

термически обработанном состоянии, наблюдается пластинчато-глобулярная структура, состоящая в основном из фаз  $\gamma + \beta(\beta_0)$ , при этом содержание светлой  $\beta(\beta_0)$ -фазы возрастает до 30-40 об.% (рис. 1б,в,д,е). Увеличение количества  $\beta(\beta_0)$ -фазы происходит за счет фазовых превращений  $\alpha_2 \rightarrow \beta(\beta_0)$  и  $\gamma \rightarrow \beta(\beta_0)$ . С увеличением содержания диспрозия от 0,1 до 0,8 ат.% доля пластинчатой составляющей в структуре уменьшается как в литом, так и в термически обработанном состоянии (рис. 1). После термической обработки средний размер зерен для всех сплавов составил 5-15 мкм, средний размер колоний – в диапазоне 40-60 мкм. Наименьший средний размер зерен/колоний был достигнут в сплавах 2-5, наибольший – в сплавах 1 и 6. С помощью рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа было установлено, что в сплавах 3-6 помимо основных фаз присутствует фаза  $DyAl_2$  (рис. 2); кроме того, в сплавах 2-6 с помощью ЭДА было выявлено незначительное количество фазы  $Dy_2O_3$ . Объемное содержание ( $DyAl_2 + Dy_2O_3$ )-фаз в сплавах 3-6 составило 1,5, 2,8, 4,3 и 7,8%, соответственно. Следует отметить, что диспрозий, образуя оксидные соединения, вероятнее всего уменьшает содержание примесных атомов кислорода и, как следствие, может способствовать повышению пластичности сплава. ДСК-измерения обнаружили сильное влияние добавок диспрозия на температуры фазовых переходов. В частности, было установлено, что температура разупорядочения  $\alpha_2$ -фазы и температура полного растворения  $\gamma$ -фазы с увеличением содержания диспрозия возрастают, а температурная область существования  $\beta(\beta_0)$ -фазы значительно расширяется.

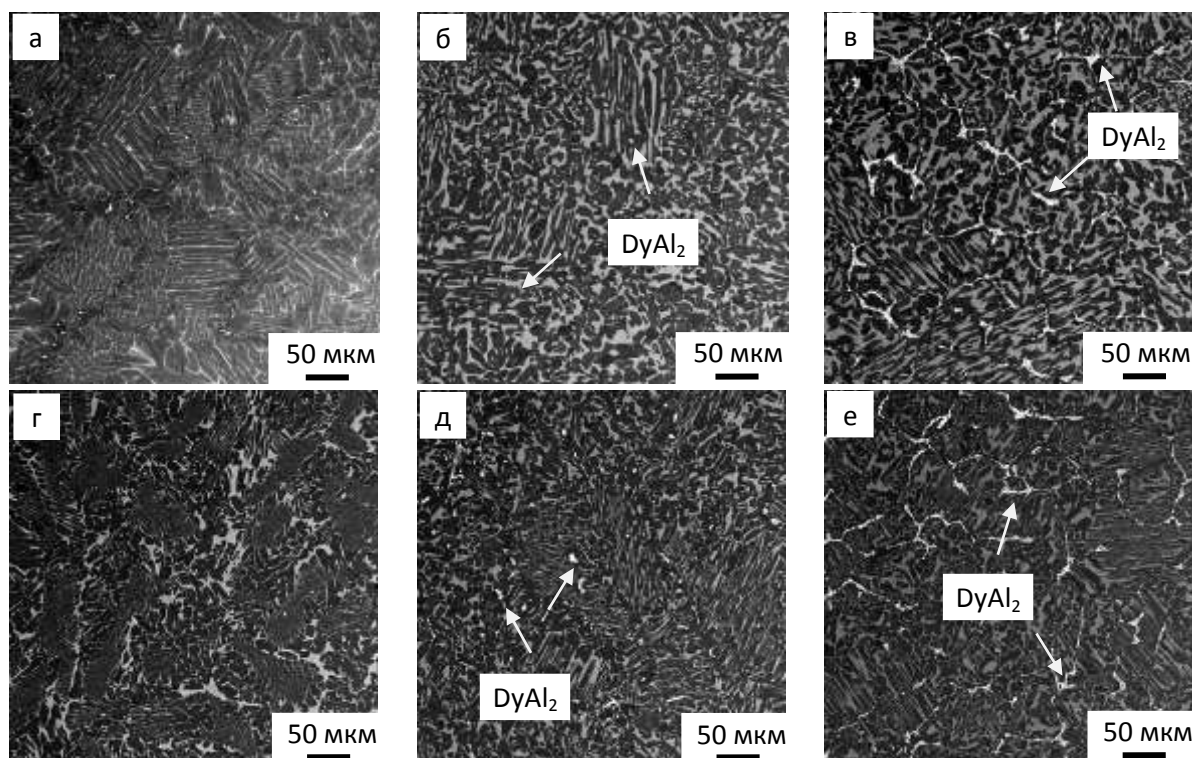


Рис. 1. Микроструктура сплавов Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-xDy в литом состоянии (а-в) и после термической обработки (г-е): (а,г)  $x=0,1$  ат.%, (б,д)  $x=0,3$  ат.%, (в,е)  $x=0,8$  ат.%

Испытания на сжатие образцов сплавов в термически обработанном состоянии показали, что легирование 0,1 ат.% диспрозия (сплав 2) приводит к одновременному повышению как прочностных, так и пластических свойств при комнатной температуре в сравнении со сплавом, не содержащим диспрозий (рис. 3). Это обусловлено увеличением глобулярной составляющей структуры, уменьшением размера колоний и, по-видимому, уменьшением содержания кислорода в интерметаллидных фазах (благодаря образованию  $Dy_2O_3$ ). С повышением содержания диспрозия в интервале 0,3-1 ат.% предел текучести ( $\sigma_{1,25}$ ) сплавов 3-6 сохраняется на уровне предела текучести сплава 2, а значения предела прочности ( $\sigma_B$ ) и пластичности на сжатие ( $\epsilon$ ) незначительно снижаются, при этом оставаясь заметно выше, чем для сплава 1.

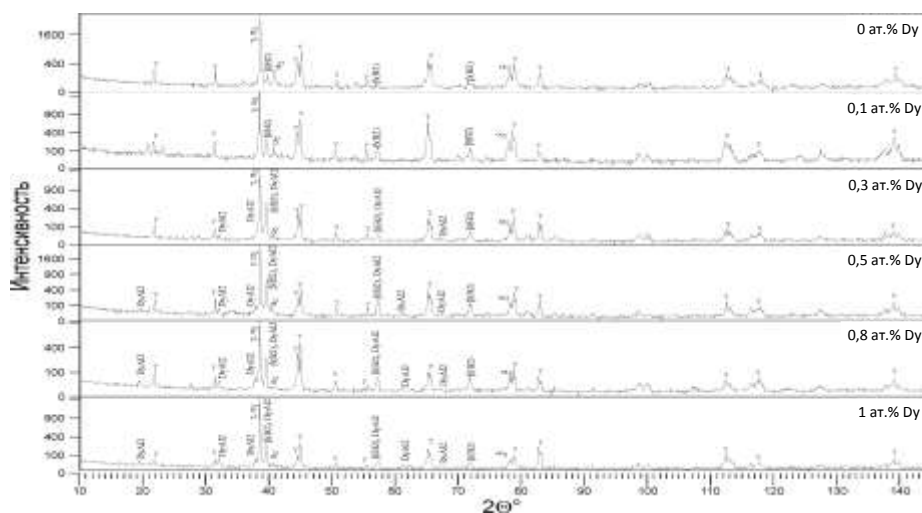


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные для литых сплавов Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-xDy, где  $x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,8$  и 1 ат.%

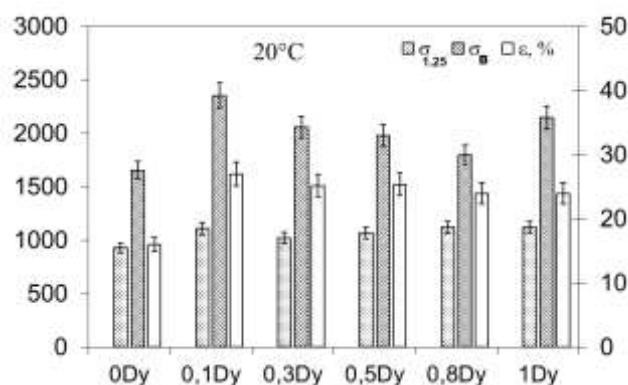


Рис. 3. Механические свойства при сжатии сплавов Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-xDy в термически обработанном состоянии при комнатной температуре, где  $x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,8$  и 1 ат.%

### Заключение

Добавление в сплав Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B редкоземельного элемента диспрозия в количестве от 0,1 до 0,8 ат.% в сочетании с термической обработкой приводит к некоторому измельчению структуры и формированию пластинчато-глобулярной структуры. С увеличением количества вводимого диспрозия меняется фазовый состав сплава: увеличивается содержание  $\beta(\beta_0)$ -фазы, появляется фаза  $Dy_2O_3$ , а при содержании диспрозия  $\geq 0,3$  ат.% дополнительно образуется фаза  $DyAl_2$ . С увеличением содержания диспрозия объемная доля фаз ( $DyAl_2 + Dy_2O_3$ ) возрастает. Механические испытания на сжатие при комнатной температуре показали улучшенную прочность и пластичность сплавов, легированных диспрозием, в сравнении со сплавом без диспрозия. Наилучшее сочетание свойств показал сплав Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Dy. Таким образом, микролегирование диспрозием может быть использовано для повышения технологических свойств  $\gamma(TiAl)$  сплавов, при этом количество добавляемого диспрозия должно быть незначительным (около 0,1 ат.%).

### Литература

1. Y. Chen, F. Kong, J. Han, Z. Chen, J. Tian // *Intermetallics*. 2005. V. 13. P. 263-266.
2. Е.Н. Каблов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. № 2. Ст. 01. URL://www.viam-works.ru.
3. М. Bulanova, I. Fartushna, K. Meleshevich, A. Samelyuk // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 598. P. 61-67.
4. Т.И. Назарова, К.С. Назаров, С.Н. Сергеев, В.М. Имаев, Р.М. Имаев // Письма о материалах. 2017. № 7(3). С. 307-311.



# НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

**Е. Подлеснов, М.В. Дорогов**

*Университет ИТМО, Санкт-Петербург*  
epodlesnov@itmo.ru

**Аннотация.** В работе представлена перспектива использования нановискеров оксида меди в качестве материала для анода в литий-ионном аккумуляторе. Была разработана технология синтеза нановискеров оксида меди методом электрохимического осаждения с последующим термическим окислением, полученные частицы меди, оксиды меди и нановискеры оксида меди были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. Было проведено испытание литиевых аккумуляторов с анодами, содержащими нановискеры оксида меди с различными связующими веществами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-72-10112.

## **Введение**

Исследование альтернативных источников электроэнергии, таких как энергия солнца, ветра и течения воды, является актуальным, так как они обладают рядом преимуществ в сравнении с ископаемым топливом - экологичность, возобновляемость и экономичность. Однако, получить электроэнергию несложно, намного труднее ее хранить, для этого необходимы аккумуляторы с высокой ёмкостью, устойчивые при высоких и низких температурах эксплуатации, а также способные выдерживать большое количество циклов заряда-разряда, поэтому проводятся исследования новых материалов для электродов. Применение нановискеров в составе анода в литиевом аккумуляторе является перспективным, так как это может привести к повышению ёмкостных характеристик батареи за счёт большой поверхности активной массы вещества, а также увеличению циклов перезарядки благодаря механическим свойствам материала, кроме того нановискеры обеспечивает короткий путь для диффузии ионов лития, а при прохождении цикла зарядки-разрядки такие материалы не испытывают изменения объёма и на их поверхности не происходит восстановление электролита с образованием пассивных плёнок. Для исследований нами был выбран оксид меди благодаря его дешевизне, простоте получения, прочности, электрическим свойствам [1] и высокой теоретической ёмкости.

## **Наноматериалы для анодов литиевых аккумуляторов нового поколения**

Нановискер – это одномерный наноматериал, длина которого значительно превосходит остальные измерения, которые не превышают нескольких десятков нанометров. В данной работе было рассмотрено применение нановискеров оксида меди в качестве материала для литий-ионных аккумуляторов.

Литий-ионные аккумуляторы - это основные источники питания для портативных электронных устройств. Аккумуляторы с высокими эксплуатационными характеристиками позволят решить экологические проблемы: уменьшить использование природных ресурсов для выработки энергии, снизить загрязнение окружающей среды [2].

Основными компонентами типичной литий-ионной батареи являются катод, анод, электролит, сепаратор и токосъёмник - алюминиевая фольга для катодных материалов и медная фольга для анодных материалов. Обычно углеродистые материалы, такие как графит, используются в качестве основы анодных материалов. Однако графитовые аноды подвержены различным видам деградации, таким как структурное повреждение поверхности при циклировании [3], снижение ёмкости [4, 5] и расслоение из-за совместной интеркаляции растворителей [6]. Для решения этих проблем проводятся исследования материалов-композитов для улучшения механических и электрических свойств графитовых анодов.

В данной работе для синтеза нановискеров оксида меди был выбран метод электрохимического осаждения из водного раствора с последующим термическим окислением. Соотношение соединений, участвующих в реакции, время осаждения, а также температура отжига заметно влияют на размер и морфологию синтезируемых наночастиц CuO.

На снимке, полученном с помощью электронного сканирующего микроскопа (JEOL JCM6000 и TESCAN MIRA-3) (рис.1а) видно, что осаждённые частицы меди имеют пентагональную симметрию, а значит содержат дефекты дисклинационного типа, средний размер частиц – 10 мкм.

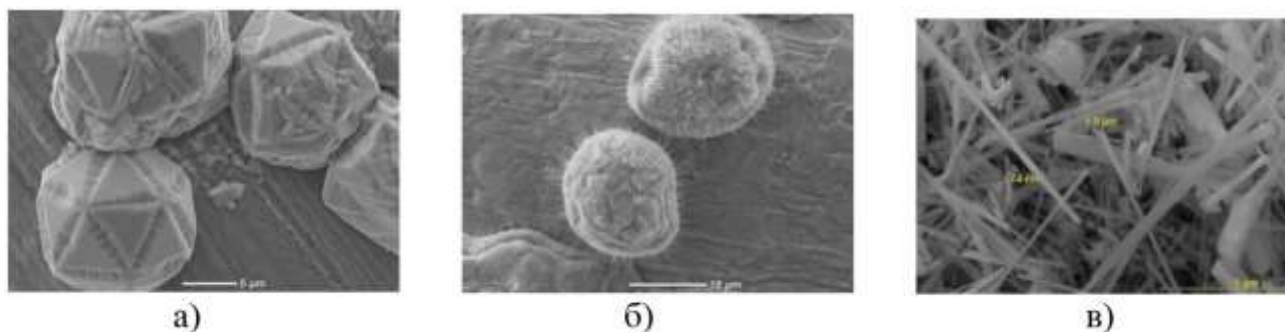


Рис. 1. Микроснимки: а – частицы меди, осаждённые на стальную сетку; б, в – нановискеры, выросшие на частицах меди после отжига

Термическое окисление меди приводит к росту нановискеров CuO. На рисунке 1б видно, что частицы потеряли огранку и имеют сферическую форму, на их поверхности образовались нановискеры с размером в длину до 5 мкм и до 100 нм в диаметре.

Для изготовления анода смешивали нановискеры оксида меди, предварительно отделенные от подложки ультразвуком, с техническим углеродом и связующим веществом в соотношении 8:1:1 до однородной пасты, которую наносили на медную фольгу и высушивали в вакууме при температуре 120° С. Сборку аккумуляторной ячейки, состоящей из литиевого катода, электролита, анода с нановискерами оксида меди и металлического корпуса проводили в перчаточном боксе.

Нами были испытаны [7] аккумуляторы с анодами на основе нановискеров оксида меди с использованием различных связующих веществ – натрий карбоксилметилцеллюлозы (КМЦ) и поливинилденфторида (ПВДФ). При прохождении 100 циклов зарядки-разрядки электрод, содержащий КМЦ сохраняет стабильную ёмкость не менее 200 мАч/г, а в электроде с ПВДФ ёмкость падает до 60 мАч/г. Предположительно, связующее вещество КМЦ обладает лучшей адгезией к поверхности нановискеров Cu<sub>2</sub>O/CuO, приспособиваясь к объемному расширению во время циклирования.

### Выводы

В данной работе были синтезированы нановискеры оксида меди (II) методом электрохимического осаждения меди на стальную подложку с последующим термическим окислением. Методом сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология частиц, а также их размеры на разных этапах синтеза. Связующее вещество играет важную роль, так как при прохождении циклов зарядки-разрядки в структуре электрода происходит образование трещин и пор, подбор подходящего связующего вещества может повысить срок службы аккумулятора и сохранить стабильную высокую ёмкость. Эксперимент показал, что использование КМЦ в качестве связующего вещества в аноде на основе нановискеров оксида меди позволяет сохранить стабильную высокую ёмкость аккумулятора в сравнении с анодом, содержащем ПВДФ.

## Литература

1. Л.Л. Одынец и др. // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. С. 2215-2218.
2. W. Guoxiu, S. Xiaoping, Y. Jane // Journal of Power Source. 2009. Т. 189. № 1. С. 543-546.
3. L.J. Hardwick и др. // Journal of The Electrochemical Society. 2008. Т. 155. №6. С. A442-A447.
4. Q. Zhang, R.E. White // Journal of Power Source. 2008. Т. 179. С. 793-798.
5. D. Aurbach и др. // Electrochimica Acta. 2002. Т. 47. № 12. С. 1899-1911.
6. D. Zane, A. Antonini, M. Pasquali // Journal of Power Source. 2001. Т. 97-98. С. 146-150.
7. P. Hu и др. // ChemElectroChem. 2019. Т. 6. С. 3139-3144.

# СТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ГИБРИДНОЙ СИСТЕМЫ Al-Nb, ИЗГОТОВЛЕННОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

**Г.Р. Халикова, Г.Ф. Корзникова, К.С. Назаров,  
Р.Х. Хисамов, С.Н. Сергеев, Р.У. Шаяхметов, Р.Р. Мулюков**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
gulnara.r.khalikova@gmail.com

**Аннотация.** Экспериментально обоснованы оптимальные режимы интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением и размеры дисков из чистого Al и Nb для получения образцов алюмоматричного композита. При этом в них имели место три структурные области: центральная с широкими изогнутыми слоями ниобия в алюминии, на середине радиуса – тонкодисперсная пластинчатая структура и на периферии – однородное распределение частиц ниобия в алюминиевой матрице. Наблюдаемая гетерогенность структуры в образцах хорошо коррелировала с изменениями микротвердости. Кроме того, показано, что в композиционном материале протекало деформационно-индуцированное старение с синтезом упрочняющей фазы  $Al_3Nb$ .

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-12-00440.

## Введение

Для создания алюмоматричных композиционных материалов, с точки зрения приближения системы взаимодействия армирующей фазы и Al матрицы к термодинамически стабильной, активно применяются различные методы на основе принципа *in situ* [1-3]. При этом в Al матрице синтезируются упрочняющие интерметаллидные (армирующие) фазы за счет их зарождения и роста, которые имеют меньшую деградацию при повышенных температурах. Одним из таких методов является интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) под высоким давлением [4].

В последнее время ведутся исследования по формированию слоистых металломатричных композитов из отдельных дисков двух разнородных металлов через ИПДК, например, системы Al-Mg [5], Al-Cu [6], Ag-Cu [7]. В этом случае образуются гибридные системы, в которых формируются уникальные многоуровневые структуры за счет протекания диффузионных процессов.

Алюмоматричный композит на основе гибридной системы Al-Nb является перспективным для исследований, т.к. температура плавления ниобия в 2.5 раза выше, чем у чистого Al, и растворимость Nb в Al в твердом состоянии составляет ~0.05 вес. %, что приведет к наибольшему вкладу в уровень механических свойств от синтезируемых упрочняющих интерметаллидных фаз.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы явилась оценка возможности применения интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением, как метода *in situ* изготовления алюмоматричного композита гибридной системы Al-Nb.

## Материал и методики исследований

В качестве исходных материалов служили прутки из чистого Al (99.5 вес.%) и Nb чистотой 99 вес.%. При этом диаметр ( $\varnothing$ ) дисковых образцов из Al составлял 6, 7, 8, 10 и 12 мм, диаметр дисков из Nb – 12 мм. Для изготовления образцов металломатричного композита, заготовки Al и Nb укладывали в виде трехслойного пакета Al-Nb-Al.

Интенсивную пластическую деформацию кручением под высоким давлением осуществляли при комнатной температуре на наковальнях Бриджмена под давлением 5 ГПа на  $N = 10, 25$  и  $30$  оборотов, при скорости деформации  $\omega = 1$  и  $2$  об/мин.

Исследования микроструктуры проводили на поперечном диаметральном срезе образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan MIRA 3LMN используя детектор обратно-рассеянных электронов и просвечивающего электронного

микроскопа JEM-2000EX. Рентгеноструктурный анализ проводили методом Ритвелда на Cu-K $\alpha$  излучении с узким параллельным рентгеновским пучком повышенной интенсивности. Аттестацию микротвердости алюмоматричного композита проводили с использованием твердомера Affri DM8A при нагрузке 10 г.

### Результаты и их обсуждение

Экспериментальные исследования показали, что наиболее однородное структурное состояние в процессе ИПДК ( $N=10$ ,  $\omega=1$  об/мин) имело место при диаметре Al диска 10 мм (рис. 1). Повышение скорости деформации, за счет роста доли вовлеченных в деформацию систем скольжения, привело к более значительному дроблению и лучшему распределению Nb в образце. Для дальнейшего увеличения степени измельчения и перемешивания слоев Al и Nb была осуществлена деформация образцов Al-Nb-Al до 25 и 30 оборотов. При этом были получены монолитные деформированные образцы без видимых трещин и сколов. Это оказалось существенным фактором, поскольку имело место интенсивное дробление и перемешивание слоев Al и Nb практически во всем объеме.

Следует отметить, что в процессе деформации в результате ламинарного течения композиционного материала в пакете Al-Nb-Al в образцах, деформированных при  $N = 25$  и 30 оборотов, формировались вихревые структуры. В центре образцов имели место широкие изогнутые слои исходного материала (рис. 2a). На середине радиуса исходный материал трансформировался в тонкодисперсную полосчатую структуру толщиной наблюдаемых слоев не более 100 нм (рис. 2b). На периферии образцов формировалась смешанная структура, состоящая из отдельных областей тонкодисперсных прослоек и однородной составляющей (рис. 2c). При этом увеличение количества оборотов при деформации с 25 до 30 существенно расширило области однородной структуры при сохранении единичных зон с полосчатой составляющей (рис. 1).

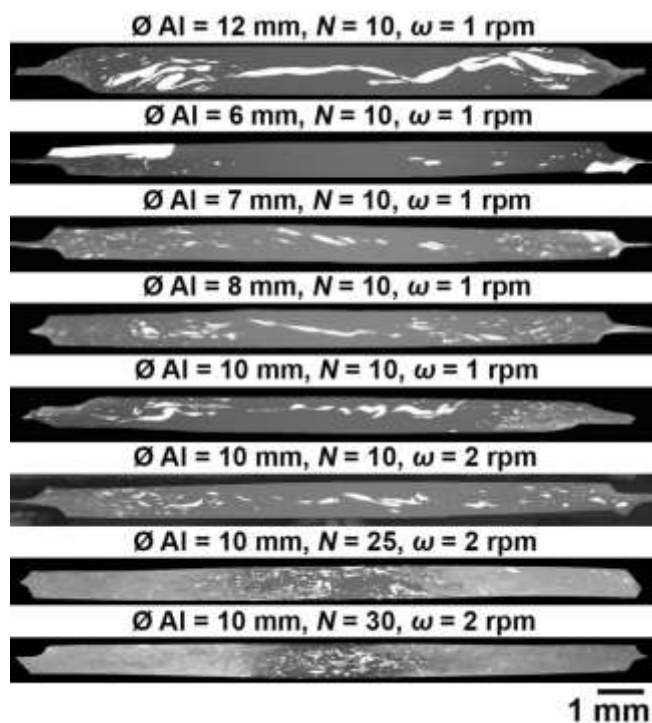


Рис. 1. СЭМ изображения полированных поперечных сечений образцов Al-Nb-Al с различными исходными диаметрами ( $\varnothing$ ) Al диска и режимами ИПДК (количество оборотов  $N$  и скорость деформации  $\omega$ )

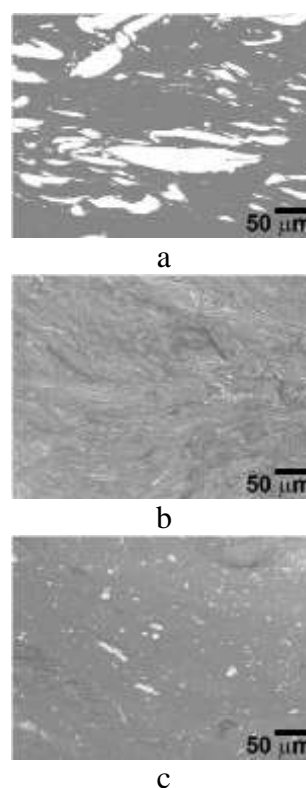


Рис. 2. Типичные микроструктуры композита Al-Nb-Al, изготовленного ИПДК при  $N = 30$  и  $\omega = 2$  об/мин: в центре (a), на середине радиуса (b), на периферии (c) образца

Кроме того, в процессе ИПДК при комнатной температуре и  $N \geq 25$  имело место образование пересыщенного ниобием алюминиевого твердого раствора с последующим протеканием деформационно-индуцированного старения и синтезом частиц упрочняющей фазы  $Al_3Nb$  о чем свидетельствовали результаты рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

Структурные изменения в алюмоматричном композите Al-Nb-Al, которые имели место при ИПДК с  $\omega = 2$  об/мин, хорошо согласовались с результатами измерений микротвердости. Так, при  $N = 10$  в центре и на середине радиуса образца, где неоднородно располагались крупные включения и слои Nb в Al, значения микротвердости были соизмеримы с показателями HV деформированного Al образца и составили  $\sim 75$  HV. На периферии образца, где располагались дисперсные включения Nb в Al, микротвердость достигала значений  $\sim 110$  HV.

Увеличение количества оборотов, в целом, привело к росту значений HV. При этом ход кривых изменения микротвердости по диаметру образца для  $N = 25$  и  $N = 30$  идентичен. В центре образца, где структура проработалась в наименьшей степени и сохранились отдельные четко выраженные дисперсные слои и включения Nb в Al, микротвердость была минимальной и составила  $\sim 100$  HV для обоих состояний. С ростом степени деформации, т.е. по мере удаления от центра образца к его периферии, значения микротвердости сначала возрастали, достигая максимума  $\sim 280$  и  $300$  HV (соответственно для  $N = 25$  и  $N = 30$ ) на середине радиуса, где имела место тонкодисперсная пластинчатая микроструктура, а затем уменьшались до значений  $\sim 130$  HV (для  $N = 25$  и  $N = 30$ ) на периферии образца, где преобладало наиболее однородное распределение Nb в Al матрице.

### Заключение

Методом интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением трехслойного пакета из чередующихся дисков Al-Nb-Al были сформированы монолитные и бездефектные образцы алюмоматричного композита гибридной системы при всех исследованных режимах деформации. При этом экспериментально подобрано оптимальное сочетание диаметров диска из Al, с точки зрения повышения технологической пластичности (10 мм), и Nb образца (12 мм). Максимальное дробление и распределение Nb в Al наблюдались при скорости деформации 2 об/мин. Расширение области наибольшего измельчения структурных составляющих и формирования металломатричной структуры имело место при количестве оборотов 25 и 30. При этом методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии был продемонстрирован синтез упрочняющей интерметаллидной фазы  $Al_3Nb$  за счет протекания процессов деформационно-индуцированного старения. Изменение микротвердости по диаметру образца алюмоматричного композита согласовались со сформировавшейся микроструктурой. В центре образца значения HV были минимальны и составляли  $\sim 100$  HV, на середине образца максимальны  $\sim 280$  и  $300$  HV и на периферии  $\sim 130$  HV, соответственно для  $N = 25$  и  $N = 30$ .

### Литература

1. C. Suryanarayana // *Madridge J. Nanotechnol. Nanosci.* 2019. No 4 (1). P. 127-134.
2. T.S. Srivatsan, T. Sudarshan, E. Lavernia // *Prog. Mater. Sci.* 1995. No 39. P. 317-409.
3. Seyyed Reza Hosseini Zeidabadi and Habib Daneshmanesh // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. No 702. P. 189-195.
4. V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, S. Seal // *Mater. Sci. Eng. R.* 2006. No 54(5-6). P. 121-285.
5. J.-K. Han, K.-D. Liss, T.G. Langdon, M. Kawasaki // *Sci. Rep.* 2019. No. 9. P. 17186.
6. G.F. Korznikova, K.S. Nazarov, R.Kh. Khisamov, S.N. Sergeev, R.U. Shayachmetov, G.R. Khalikova, J.A. Baimova, A.M. Glezer, R.R. Mulyukov // *Mater. Lett.* 2019. No. 253. P. 412-415.
7. M. Pouryazdan, B.J.P. Kaus, A. Rack, A. Ershov, H. Hahn // *Nat. Commun.* 2017. No. 8. P. 1611.

# ЭФФЕКТ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕЖКРИСТАЛЛИТНУЮ КОРРОЗИЮ ИНТЕНСИВНО ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ 2XXX АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

**С.В. Крымский, А.А. Пинегина, Е.В. Автократова,  
О.Ш. Ситдиков, М.В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН*  
stkr\_imsp@mail.ru

**Аннотация.** Изучены эффекты предварительной упрочняющей термообработки и легирования на структуру и межкристаллитную коррозию алюминиевых сплавов типа 2024 после интенсивной пластической деформации (ИПД) кручением под высоким давлением. Показано, что коррозионное поражение ИПД сплавов в естественно и искусственно состаренном состояниях главным образом определяется морфологией, размерами и распределением грубых избыточных фаз. Введение Zr и Sc вместо Mn с формированием более дисперсных алюминидов уменьшает глубину очагов коррозии, которые приобрели вид питтинга.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-19-10152-П.

## **Введение**

В последние годы алюминиевые сплавы занимают среди конструкционных материалов одно из лидирующих мест по объему использования в различных транспортных системах и строительных конструкциях. Согласно некоторым данным, до трети случаев выхода их из строя обусловлены коррозионным поражением [1]. К наиболее опасным видам коррозии относят межкристаллитную коррозию (МКК). Хотя МКК развивается преимущественно по межзеренным и межфазным границам, из-за схожести характера формирования и интенсивности развития очагов поражения, по природе ее относят к питтинговой коррозии [1,2]. Считается, что движущей силой МКК является разница электрохимических потенциалов, возникающая на границе раздела матрица/частица (алюминиевый твердый раствор/вторая фаза), величина которой, в общем случае, тем больше, чем менее когерентна межфазная граница и чем больше размер частицы [2,3]. Достоверно установлено, что интенсивность и глубина МКК зависят и от строения матрицы, прежде всего от протяженности и структуры границ зерен и субзерен. Соответственно этому, факторы, определяющие коррозионное поведение сплавов, по принадлежности к основным элементам их структуры подразделяют на фазовые и структурные.

Цель работы - оценить эффекты предварительной упрочняющей термообработки и замены марганца цирконием и скандием на структуру и межкристаллитную коррозию алюминиевых сплавов типа 2024, подвергнутых интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением (ИПД КВД), и определить доминирующие факторы и механизмы его поражения в предварительно естественно и искусственно состаренных состояниях.

## **Материал и методы исследования**

Испытания на сопротивление сплавов МКК проводили с учетом требований ГОСТ 9.021-74 в 3%-ном водном растворе хлористого натрия (NaCl) с добавкой 1% соляной кислоты (HCl). Температура испытания составляла  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , продолжительность – 24 часа. Коррозионное поражение анализировали на середине радиуса КВД образца. Показатели стойкости против МКК определяли по снимкам, полученным с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов. Глубину МКК определяли как среднее арифметическое глубин поражений вдоль контактной поверхности, а интенсивность – как длину пораженной части сечения образца в процентах от его общей длины.

Слитки сплава 1 (Al-4,2Cu-1,3Mg-0,5Mn-0,35Fe-0,25Si, вес. %), содержащего Mn и имевшего дендритную структуру, и сплава 2 (Al-4,4Cu-1,1Mg-0,25Sc-0,25Zr, вес. %) со Sc и Zr и равноосной зеренной структурой подвергли гомогенизации, закалке в воду с  $510^\circ\text{C}$ ,

естественному и искусственному старению при 190°C, 10 часов (состояния Т и Т1, соответственно). После закалки в зернах сплава 1 наблюдали однородно распределенные выделения Т-фазы ( $Al_2Mn_3Cu_2$ ) с размерами  $330 \times 70$  нм и плотностью  $\sim 3 \times 10^2$  мкм<sup>-3</sup>. При искусственном старении к ним добавились метастабильные наноразмерные пластинчатые выделения S фазы ( $Al_2CuMg$ ) длиной 300-400 нм и толщиной 10-20 нм. А в предзакаленном сплаве 2 вместо Т-фазы присутствовали компактные когерентные выделения  $Al_3(Sc, Zr)$  диаметром 5-40 нм и плотностью  $\sim 5 \times 10^3$  мкм<sup>-3</sup>. В состоянии Т1 кроме того фиксировали более грубые формирования S-фазы в виде плотноупакованных пакетов отдельных частиц длиной 100-300 нм и шириной 5-10 нм.

### Результаты и обсуждение

Обнаружено, что в естественно состаренных состояниях обоих сплавов ИПД-КВД до 10 оборотов формирует развитую нанофрагментированную структуру с хорошо выявляемыми деформационными полосами, содержащими кристаллиты нанометрического размера. Однако, их предварительное искусственное старение, напротив, затрудняло динамическую рекристаллизацию, и формирование наноструктуры, причем в большей степени в сплаве 1.

Коррозионное поражение обоих ИПД состояний сплава 1 характеризовалось отдельными, сравнительно глубокими очагами (рис. 1а,в). При этом интенсивность коррозии была одинакова, а глубина заметно больше в предварительно искусственно состаренном состоянии Т1 (табл. 1). Параметры коррозии в состоянии Т, главным образом, определялись морфологией и распределением грубых избыточных фаз, преимущественно S ( $Al_2CuMg$ ) и  $Al_5Si_2(CuFeMn)_3$  (рис. 2а). При этом было установлено, что при КВД сплава эти фазы дробились и выстраивались по концентрическим окружностям, повторяющим характер пластического течения металла (рис. 2б). Более глубокие и широкие очаги в Т1 сплаве образовывались путем ветвления и слияния большего количества приповерхностных питтинговых поражений в процессе развития коррозионного процесса вглубь металла (рис. 2в). А большая глубина МКК была вызвана наличием в его структуре до и после ИПД выделений основной упрочняющей фазы S ( $Al_2CuMg$ ), имеющей большую разность электрохимических потенциалов с матрицей [4,5].

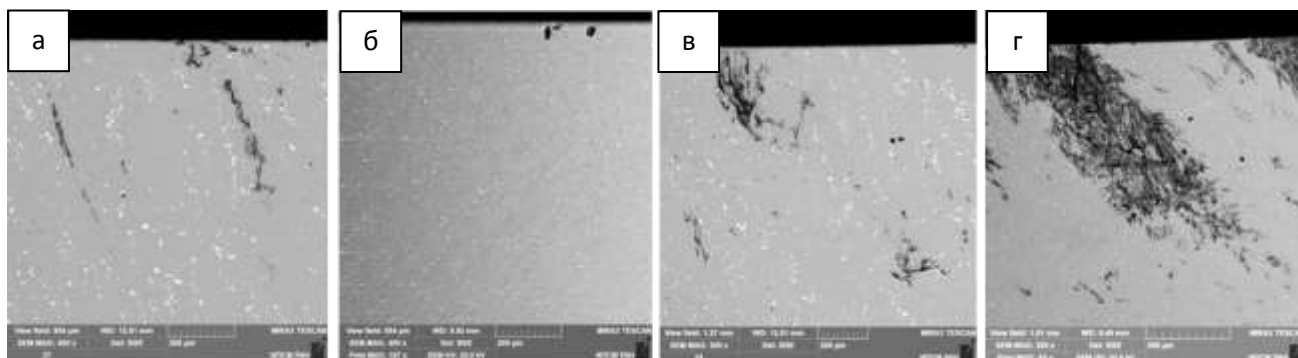


Рис. 1. Вид МКК поражения в предварительно естественно (а,б) и искусственно состаренных (в,г) состояниях сплавов 1 (а,в) и 2 (б, г) после КВД

Таблица 1. Параметры коррозионного поражения сплавов.

Сплав	Состояние до КВД	Интенсивность, %	Глубина, мкм
1	Естественное старение	21	73
	Искусственное старение	23	223
2	Естественное старение	9	51
	Искусственное старение	73	454



В сплаве 2 КВД также привело к дроблению избыточных фаз и выстраиванию по концентрическим окружностям (рис. 2г). Однако при этом размер фаз был меньше и их распределение было более равномерным, чем в сплаве 1. В результате фрагменты избыточных фаз не образовывали «непрерывные» коррозионные пути, как в сплаве 1, что и явилось основной причиной меньшей склонности к МКК КВД обработанного сплава 2 в состоянии Т (рис. 2б, табл. 1).

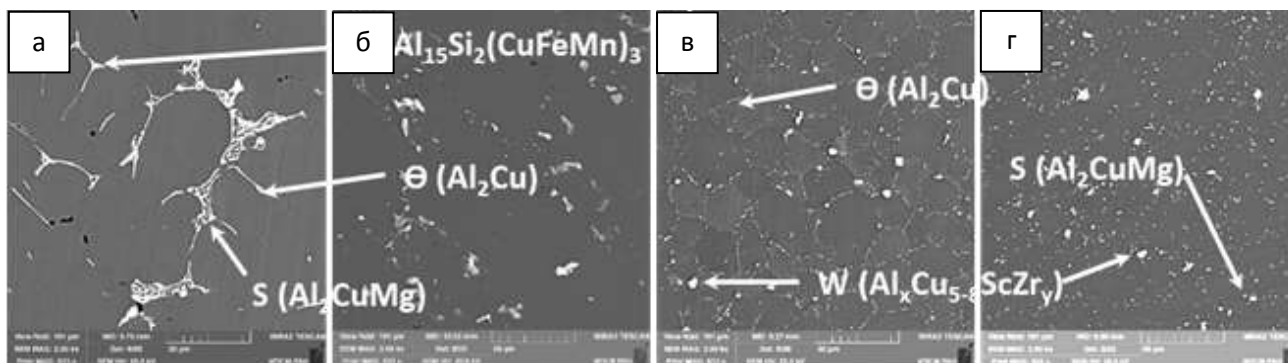


Рис. 2. СЭМ изображения избыточных фаз в сплавах 1 (а,б) и 2 (в,г) до (а,в) и после КВД (б,г)

### Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что замена сравнительно грубой марганцовистой фазы более дисперсными алюминидами циркония и скандия, наряду с уменьшением примесей, формирующими избыточные фазы, приводит к уменьшению глубины очагов МКК и приобретению ими вида питтинга в естественно состаренном и интенсивно деформированном сплаве типа 2024.

Проведение предварительного искусственного старения по режиму Т1 сплавов с различным содержанием переходных металлов перед ИПД повышает их склонность к МКК. В этом случае очаги коррозии представляют собой более широкие и глубокие сливающиеся поражения. Такое поведение сплавов обусловлено меньшей дисперсностью основной упрочняющей S-фазы и большей долей выделений, расположенных в приграничных областях, образующих непрерывные коррозионные пути вдоль границ зерен.

### Литература

1. Starke E.A., Staley J.T. // Prog. Aerosp. Sci. 1996. V. 32. P. 131-172.
2. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия. 1986. 386 с.
3. Beaunier L. Corrosion of grain boundaries: initiation processes and testing // J. Phys. Coll. 1982. V. 43. P. 271-282
4. С.В. Крымский, Р.Р. Ильясов, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдииков, М.В. Маркушев // ФХПиЗМ. 2017. Т.53. С. 646-655..
5. Markushev M.V., Krymskiy S.V., Ilyasov R.R., Avtokratova E.V., Khazgalieva A.A., Sitdikov O. Sh. // Lett. on Mater. 2017. V. 7 (4), P. 447-451.

# ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B

**Т.И. Назарова, К.С. Назаров, С.Н. Сергеев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
nazarova.ti@mail.ru

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследования структуры и фазового состава литого сплава Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B (ат.%), легированного редкоземельными элементами (РЗЭ) Ce, Pr, Nd, Dy, Er в количестве 0,1 и 0,3 ат.%, соответственно. Показано, что введение в сплав РЗЭ приводит к смещению температур фазовых переходов и измельчению его исходной структуры. Легирование сплава Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B 0,1 ат.% Ce, Pr, Er или 0,3 ат.% Nd, Dy приводит к изменению фазового состава сплава: кроме основных  $\gamma$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta(\beta_0)$ -фаз, появляется фаза  $XAl_2$  (где X = Ce, Pr, Nd, Dy, Er). В исследованных сплавах были обнаружены оксидные частицы, объемная доля которых увеличивается с повышением содержания в материале РЗЭ.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИПСМ РАН (№ АААА-А17-117041310215-4).

## Введение

В настоящее время в промышленности существует потребность в лёгких конструкционных материалах. В частности, интерес вызывают лёгкие жаростойкие и жаропрочные интерметаллидные  $\gamma$ (TiAl) сплавы. Эти сплавы являются перспективным конструкционным материалом для использования в авиа- и автопромышленности. Для этого  $\gamma$ (TiAl) сплавы должны обладать не только высокими литейными свойствами, но и комплексом механических свойств: прочностью, пластичностью, жаропрочностью, усталостными свойствами и др. Перспективным способом улучшения свойств конструкционных материалов является их микролегирование редкоземельными элементами (РЗЭ) [1-3]. Необходимое для этого количество РЗЭ невелико, поскольку  $\gamma$ (TiAl) отличаются высокой чувствительностью их фазового состава и, как следствие, эксплуатационных свойств даже к небольшим изменениям концентраций легирующих элементов. Так, введение лантана и эрбия в количестве до 0,5 ат.% в  $\gamma$ (TiAl) сплавы обеспечивает измельчение литой структуры материала [4,5]. Легирование 0,1 ат.% гадолиния сопровождается не только измельчением литой структуры  $\gamma$ (TiAl) сплава, но и повышением комнатной пластичности материала [6]. Таким образом, целью данной работы было исследование влияния легирования малыми концентрациями редкоземельных элементов (Ce, Pr, Nd, Dy, Er) на структуру и фазовый состав литого  $\gamma$ (TiAl) сплава.

## Материал и методика эксперимента

В настоящей работе изучали интерметаллидный  $\gamma$ (TiAl) сплав Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B (ат.%) легированный редкоземельными элементами церием, празеодимом, неодимом, диспрозием, эрбием в количестве 0,1 и 0,3 ат.%, соответственно. Слитки сплавов весом около 30 грамм изготавливали на лабораторной плавильной установке с помощью дуговой плавки в атмосфере аргона. Далее образцы сплавов подвергали отжигу при  $T < T_e$  ( $T_e$  – температура эвтектоидного превращения) с последующим охлаждением в печи. Данное состояние было принято за исходное литое состояние. Структурные изменения в сплавах исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии (в режиме обратно-рассеянных электронов), фазовый состав – методами энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализа (с использованием  $CoK\alpha$ -излучения). Температуры фазовых переходов в сплавах определяли с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии. Нагрев осуществляли со скоростью 20 К/мин в интервале температур от 30°C до 1450°C.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена микроструктура слитков сплавов Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B, Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Ce, Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Pr, Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Nd, Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Dy, Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Er в исходном литом состоянии. Видно, что введение в сплав Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B редкоземельных элементов в количестве 0,1 ат.% приводит к формированию структуры, состоящей из неравноосных колоний чередующихся пластин  $\gamma$ (TiAl) и  $\alpha_2$ (Ti<sub>3</sub>Al)-фаз, а также прослоек  $\beta$ ( $\beta_0$ )-фазы. В структуре сплавов также наблюдаются бориды. Размер колоний в сплавах, легированных РЗЭ, несколько меньше размера колоний в сплаве, свободном от РЗЭ, и составляет в основном (20-40) мкм в длину и (10-20) мкм в ширину. С помощью энергодисперсионного анализа было установлено, что в сплавах, легированных 0,1 ат.% РЗЭ также наблюдаются оксидные частицы типа X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (где X = Ce, Pr, Nd, Dy, Er). Химический анализ показал, что частицы обогащены атомами редкоземельных элементов и кислородом. Таким образом можно предположить, что атомы кислорода были выведены из матрицы сплавов с помощью добавления в них редкоземельных элементов.

Увеличение содержания диспрозия и эрбия до 0,3 ат.% приводит к трансформации литой микроструктуры из пластинчатой в пластинчато-глобулярную. В случае сплавов, легированных 0,3 ат.% празеодима и неодима происходит резкое огрубление структуры. Средний размер и объемная доля оксидных частиц с увеличением содержания редкоземельных элементов от 0,1 до 0,3 ат.% увеличивается.

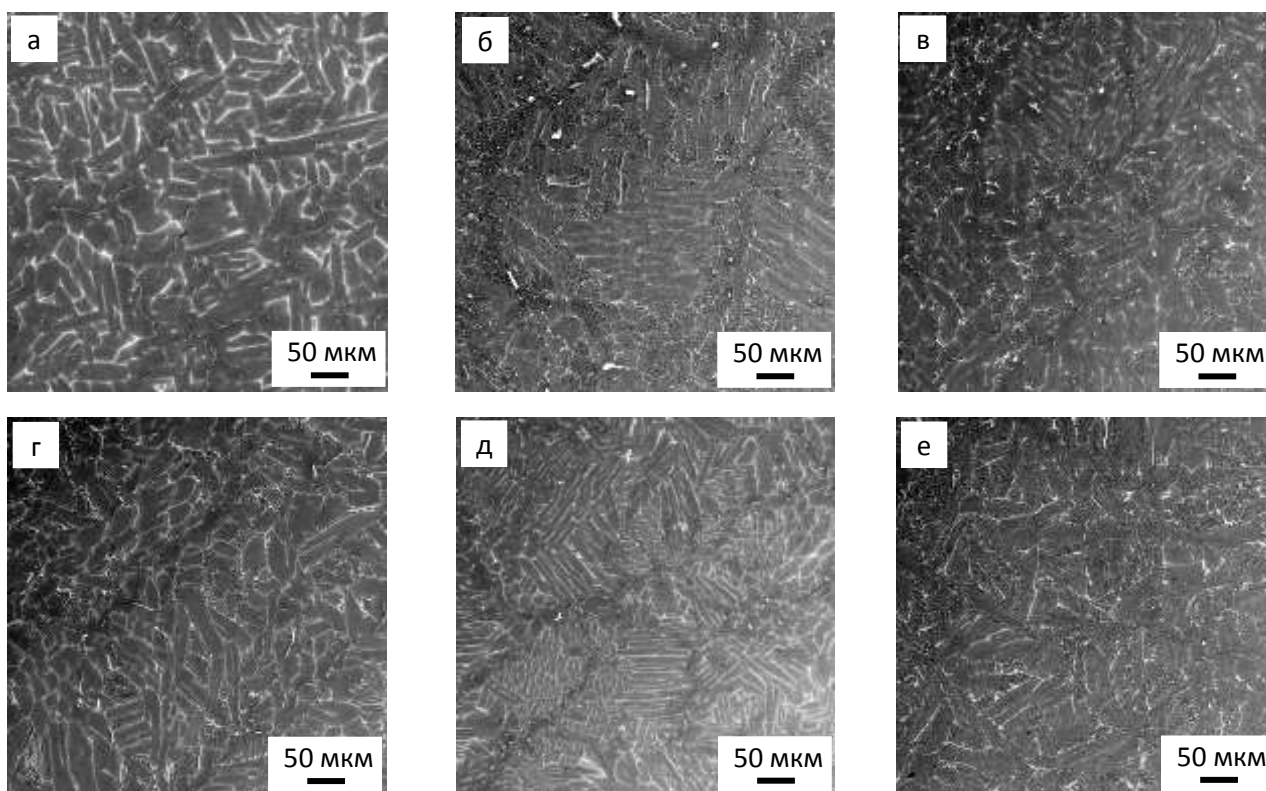


Рис. 1. Микроструктура сплавов Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B (а), Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Ce (б), Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Pr (в), Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Nd (г), Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Dy (д), Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,1Er (е) в исходном литом состоянии

Анализ ДСК кривых, полученных на литых сплавах химического состава Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B, Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,3Ce, Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,3Pr, Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,3Nd, Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,3Dy, Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B-0,3Er показал, что легирование редкоземельными элементами приводит к смещению температур фазовых превращений (рис. 2). Установлено, что легирование церием смещает температуру начала

эвтектоидного превращения в сторону меньших температур, легирование неодимом, диспрозием, эрбием – в сторону больших температур. Температура перехода в однофазную  $\alpha$ -область сплавов легированных Ce, Pr, Nd, Dy, Er смещается в сторону меньших температур. Также на ДСК кривых, в интервале температур 1320-1390°C, были обнаружены пики от новых фаз. С помощью энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализа было установлено, что данные пики принадлежат интерметаллидной фазе типа  $XAl_2$  (где X = Ce, Pr, Nd, Dy, Er). Стоит отметить, что фазы  $CeAl_2$ ,  $PrAl_2$ ,  $ErAl_2$  были обнаружены в сплавах, содержащих 0,1 ат.% церия, празеодима и эрбия, соответственно. В сплавах, легированных 0,1 ат.% неодима и диспрозия, фазы  $NdAl_2$  и  $DyAl_2$  обнаружены не были. Повышение содержания редкоземельных элементов от 0,1 до 0,3 ат.% в случае сплавов, содержащих Ce, Pr, Er привело к увеличению объемной доли  $XAl_2$ -фазы, а в случае сплавов, легированных Nd, Dy – к образованию интерметаллидной фазы  $NdAl_2$  и  $DyAl_2$ , соответственно.

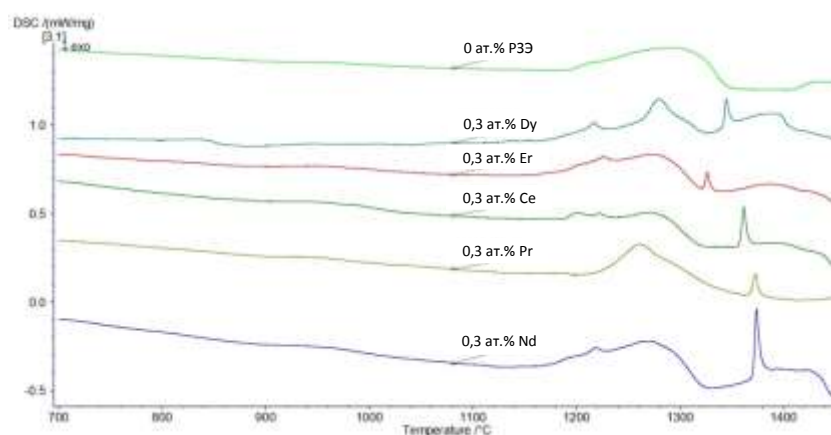


Рис. 2. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии сплавов Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2В и Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2В-0,3PЗЭ в исходном литом состоянии, где PЗЭ = Dy, Er, Ce, Pr, Nd

### Заключение

Легирование сплава Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2В редкоземельными элементами (Ce, Pr, Nd, Dy, Er) в количестве 0,1 и 0,3 ат.% приводит к смещению температур фазовых превращений, измельчению исходной литой структуры и изменению ее морфологии. Введение церия, празеодима, эрбия в количестве 0,1 ат.% приводит к изменению фазового состава сплава – кроме основных  $\gamma$ ,  $\alpha_2$  и  $\beta(\beta_0)$ -фаз, в материале присутствуют фазы  $CeAl_2$ ,  $PrAl_2$ ,  $ErAl_2$ , соответственно. В сплавах, содержащих неодим и диспрозий в количестве 0,1 ат.%, фазы  $NdAl_2$  и  $DyAl_2$  обнаружены не были. Увеличение содержания редкоземельных элементов от 0,1 до 0,3 ат.% приводит, в случае Ce, Pr, Er к увеличению объемной доли  $CeAl_2$ ,  $PrAl_2$ ,  $ErAl_2$  фаз, в случае Nd, Dy – к появлению в материале  $NdAl_2$  и  $DyAl_2$  фаз. Введение  $\geq 0,1$  ат.% PЗЭ обеспечивает формирование в материале оксидных частиц, объемная доля которых возрастает с увеличением содержания PЗЭ.

### Литература

1. Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, А.В. Вершков // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №2. <http://viam-works.ru>.
2. Е.Н. Каблов, А.В. Логунов, В.В. Сидоров // Перспективные материалы. 2001. №1. С.23-34.
3. Н.М. Улякова // Металловедение и термическая обработка металлов. 1994. №3. С. 30-31.
4. M. Hadi, A. Shafyei, M. Meratian // Materials Science and Engineering A. 2015. Vol. 624. P. 1-8.
5. X. Wang, R. Luo, F. Liu, F. Zhu, Sh. Song, B. Chen, X. Zhang, J. Zhang, M. Chen // Scripta Materialia. 2017. V. 137. P. 50-54.
6. P.V. Panin, A.S. Kochetkov, A.V. Zavadov, E.A. Lukina // Intermetallics. 2020. V.121. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106781>

# СТРУКТУРА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

И.Ю. Исаева<sup>1</sup>, Г.Ю. Остаева<sup>1</sup>, И.В. Одинокова<sup>1</sup>, Е.А. Елисеева<sup>1</sup>  
В. И. Бусько<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский автомобильно-дорожный государственный технический  
университет (МАДИ)

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
irina-razumova-xim@yandex.ru

**Аннотация.** Исследованы свойства медных наноконпозитов, полученных катодным восстановлением в водно-спиртовом растворе электролита (CuSO<sub>4</sub>) с добавлением поли-N-винилпирролидона. Электролиз проводился при постоянном токе с использованием медных электродов: анод выполнен в виде полого цилиндра, а катод – в виде пучка изолированных проводов с открытыми сечениями, помещенных внутрь цилиндра с рабочим раствором. Показаны стабилизирующие свойства полимера, а также влияние катода на процессы электрохимического осаждения. Определён состав, морфология и размерные характеристики синтезированных медьсодержащих наноконпозитов. Полученные наночастицы имеют кристаллическую огранку, а также высокое содержание меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект номер FFSM-2020-0010) в рамках базовой части государственного задания в сфере научных исследований.

## Введение

На сегодняшний день существует большое количество методов, позволяющих получать нанодисперсные порошки металлов [1-6]. Используемые методы имеют ряд недостатков: высокая стоимость, усложненные технологии, низкий выход и неоднородность состава конечного продукта и т.д. [7,8]. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск достаточно простых, экономичных и экологически безопасных способов синтеза ультрадисперсных материалов. Одним из наиболее экологичных и экономически обоснованных способов получить нанодисперсные металлсодержащие материалы является электрохимическое восстановление ионов металлов.

Ранее нами были получены и исследованы медьсодержащие наночастицы. Синтез осуществлялся путем восстановления ионов Cu<sup>2+</sup> в водных средах с применением полимера поли-N-винилпирролидона (ПВП) [9,10]. Восстановление проходило при комнатной температуре трет-бутиламин-бораном. Полученные таким образом частицы имели сферическую форму и узкое распределение по размеру. Полимер, используемый при синтезе, выступал в качестве протектора от агрегации частиц и их окисления. При этом фазовый состав синтезированных наночастиц меди был определен как смесь меди (Cu<sup>0</sup> ~75 массовых%) и ее оксида (Cu<sub>2</sub>O~25 массовых%).

Данная работа посвящена изучению механизма электрохимических процессов, протекающих в системе, содержащей ионы Cu<sup>2+</sup> в водно-спиртовом растворе электролита с добавлением полимера (ПВП) при использовании электродов с увеличенной площадью поверхности.

## Экспериментальная часть

Для приготовления рабочего раствора использовали сульфат меди, в качестве стабилизирующего компонента - поли-N-винилпирролидон, а также этиловый спирт (95% об.). Концентрации соли меди и ПВП варьировались от 0,01 до 0,02 моль/л (осн-моль/л). Этиловый спирт добавлялся из расчета 15 мл от концентрации водного раствора, содержащего соль меди.

В стеклянный стакан ёмкостью 1 л погружали медный анод в виде медной фольги площадью 1 дм<sup>2</sup>. В центре стакана размещали катод, представляющий собой отрезки изолированных медных проводов, подключенных к источнику питания. Рабочей

поверхностью служили открытые сечения провода диаметром 0,5 мм, которые были распределены в объеме реакционной смеси. Силу тока доводили до 1 А. Время электролиза до 1 часа. Медь накапливалась в виде чёрных шаровидных наростов на окончаниях проводов, отрывалась под действием силы тяжести и опускалась на дно стакана.

Морфологию образцов исследовали в двухлучевом сканирующем электронном микроскопе / в сфокусированном ионном пучке (SEM/FIB) Versa 3D (FEI, США). Образцы были подготовлены путем декантации полученного осадка, с последующим центрифугированием и сушкой при комнатной температуре.

### Результат и обсуждение

Полученные таким образом медные наночастицы имеют кристаллическую огранку с распределением частиц по размерам до 100 нм. Количество агломератов незначительно. На рис. 1 показано изображение SEM и EDX конечного продукта.

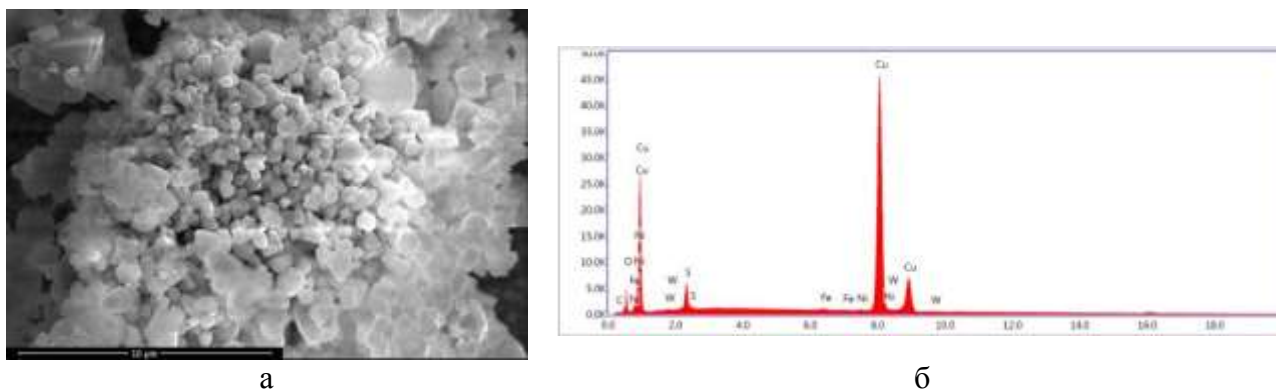


Рис. 1. (а) изображение SEM и (б) EDX продукта синтеза медьполимерных наночастиц, полученного электрохимическим восстановлением ионов меди в водно-спиртовом растворе с ПВП.

Состав образцов определен как металл  $\text{Cu}^0$  (~87 массовых%). Это объясняется особенностями электрохимического синтеза, используемого в данной работе, который заключается в том, что анод выполнен в виде полого цилиндра, а катод выполнен в виде пучка из нескольких медных изолированных проводов, равномерно распределенных в объеме рабочего раствора внутри полого цилиндра (анод). Такой вариант катода позволяет получить суммарную плотность тока до  $100 \text{ A/cm}^2$ , что способствует получению наноразмерных частиц меди. Кроме того, увеличенная общая площадь катода облегчает взаимодействие частиц меди с полимером, который в свою очередь является не только “регулятором” размера наночастиц в процессе электрохимического синтеза, но и стабилизатором от агрегации[11].

На рис. 2 представлены изображения SEM и EDX образцов наночастиц меди, полученных без добавления спирта в тех же условиях.

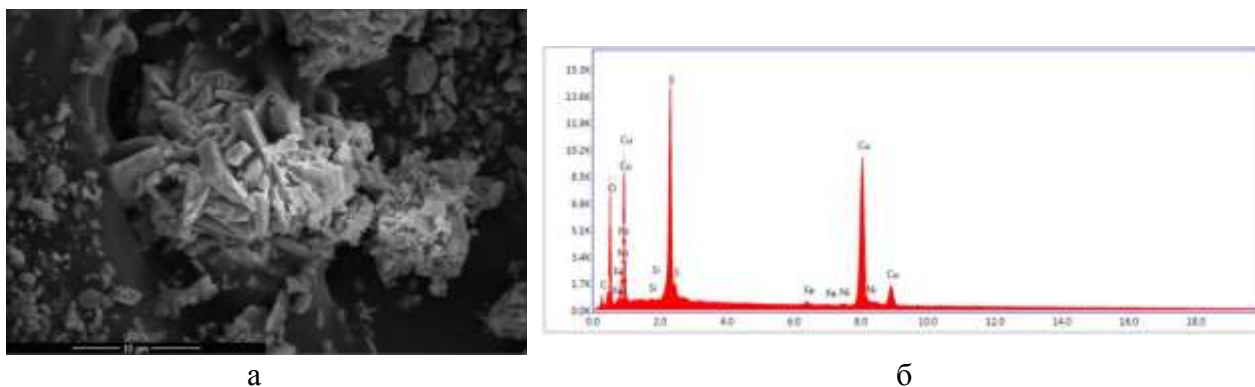


Рис. 2. (а) изображение SEM и (б) EDX продукта синтеза медь-полимерных наночастиц, полученного электрохимическим восстановлением ионов меди в водном растворе полимера.

В образцах наблюдаются преимущественно частицы неправильной формы с кристаллической огранкой. Кроме металла  $\text{Cu}^0$  (~60 массовых%) присутствуют также сера и кислород. Такой результат можно объяснить влиянием этилового спирта, который обеспечивает однородность по составу и высокое содержание  $\text{Cu}^0$  в конечном продукте.

### Заключение

Особенности используемых электродов, а также присутствие этилового спирта при электрохимическом синтезе медьсодержащих нанокomпозитов позволили получить продукт, который может быть использован в различных областях промышленности, таких как фармакология, машиностроение, энергетики и др.

### Литература

1. С.А. Чуловская, В.И. Парфенюк // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 58-63.
2. С.А. Чуловская, В.И. Парфенюк // Химия и химическая технология. 2007. Том 50. Вып. 11. С. 49-54.
3. С.А. Чуловская, С.М. Кузьмин, В.И. Парфенюк // Электронная обработка материалов. 2009. № 5. С. 24-29.
4. А.В. Носков, С.А. Чуловская, А.В. Балмасов, В.И. Парфенюк // Химия и химическая технология. 2010. Том 53. Вып. 9. С. 43-46.
5. Vikky Anand1a, Harshavardhan, Vimal Chandra Srivastava // Journal of Nano Research. 2015. Vol 31. pp 81-92.
6. М.В. Тесакова, В.И. Парфенюк, В.А. Годлевский // Электронная обработка материалов. 2008. № 6. С.56-62.
7. Патент РФ №2410471, МКИ С25С 5/02, опубл. в 2011 г.
8. Патент РФ №2410472, МКИ С25С 5/02, опубл. в 2011 г.
9. I.M. Papisov, I.Yu. Isaeva, G.Yu.Ostaeva, E.A. Eliseeva, A.I. Papisova, V.F. Kozlovskii, // Colloid J. 2015. Т. 77. № 6. Р. 780.
10. G.Yu. Ostaeva, I.Yu. Isaeva, V.V. Grushina, A.N. Stuzhuk, I.V. Odinkova // Polymer Science. Ser. B. 2018. V. 60. № 4. P. 455.
11. O. E. Litmanovich // Polymer Science. Ser. C. 2008. V 50. № 1. P. 63-84.

# ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАБОТКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ЗАГОТОВОК ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16

Ахунова А.Х., Имаев М.Ф., Валеева А.Х.

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

**Аннотация.** Проведено трехмерное конечно-элементное моделирование процесса обработки трением с перемешиванием листовой заготовки толщиной 3 мм из алюминиевого сплава Д16 в программной среде DEFORM-3D с целью выбора оптимальной длины наконечника. Рассматривали наконечники в форме цилиндра диаметром 2 мм и длиной  $l = 1,6; 1,8; 2,0$  и  $2,2$  мм. Результаты моделирования показали, что наиболее предпочтительным при рассмотренных условиях обработки является наконечник длиной 2,0 мм, т.к. он позволяет получить наиболее широкие и симметричные области интенсивного разогрева и деформации.

Работа выполнена в рамках госзадания.

## Введение

Алюминиевые сплавы широко применяют во многих отраслях промышленности - автомобилестроении, судостроении, авиакосмической отрасли и т.д. Однако данные сплавы плохо подвергаются традиционным методам сварки из-за растворения водорода и окисления, поэтому детали конструкций часто собирают с помощью неразъемных заклепочных соединений. Такой способ имеет свои недостатки, такие как волнистость материала, радиальные трещины вокруг отверстий, дополнительный вес и т.д. Одним из методов соединения деталей конструкций, позволяющим избежать перечисленных недостатков, является сварка трением с перемешиванием (СТП) [1].

Согласно данной технологии вращающийся инструмент, состоящий из заплечика и наконечника (рис.1), движется вдоль контактной поверхности двух состыкованных, жестко прижатых заготовок. Заплечик плотно соприкасается с поверхностью заготовок, а наконечник погружается в материал. Вращение и движение инструмента вдоль контактных поверхностей приводит к повышению температуры и размягчению металла в прилегающих к нему областях, что облегчает перемешивание материала.

Геометрия наконечника инструмента, в частности его длина, играет важную роль при СТП, т.к. влияет на тепловыделение, течение материала, усилия и другие выходные характеристики процесса. Для выбора эффективных параметров процесса СТП целесообразно использовать компьютерное моделирование, что позволяет существенно снизить затраты на изготовление дорогостоящего специального инструмента [2].

В данной работе проведено трехмерное конечно-элементное моделирование процесса обработки трением с перемешиванием листовой заготовки из алюминиевого сплава Д16 в среде программного продукта DEFORM-3D с целью выбора оптимальной длины наконечника на основе расчета распределения эффективной деформации, температуры и перемещения точек материала.

## Конечно-элементное моделирование

Для выбора оптимальной длины наконечника провели моделирование обработки трением с перемешиванием в среде инженерного программного продукта DEFORM-3D. Чтобы уменьшить время вычислений и избежать неустойчивости решения, заготовку листового материала из алюминиевого сплава Д16 моделировали как единое тело толщиной 3 мм, длиной и шириной 40 и 30 мм, соответственно (рис.1).

Сварку проводили при скорости перемещения инструмента 2 мм/с, частоте вращения 1000 об/мин и осевом усилии 20 кН.



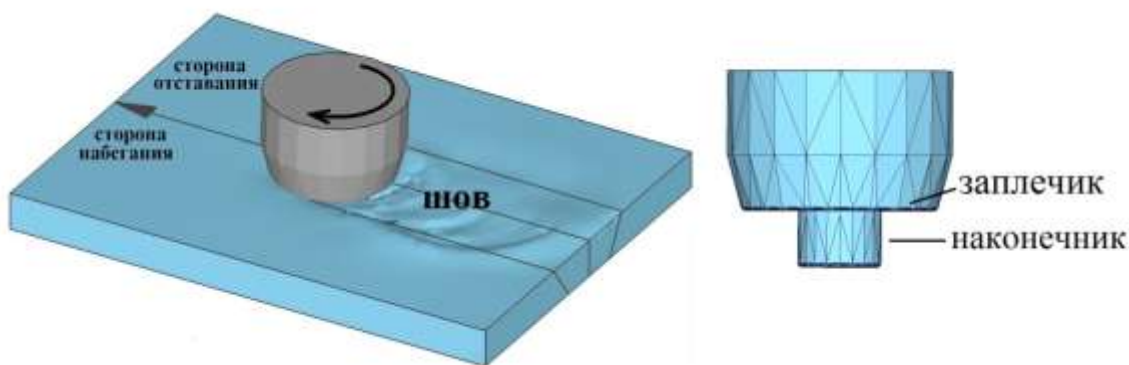


Рис. 1. Схема процесса обработки трением с перемешиванием.

Были рассмотрены наконечники в форме цилиндра с диаметром 2 мм и длиной  $l = 1,6$ ; 1,8; 2,0 и 2,2 мм. Общий вид наконечника представлен на рис. 2.

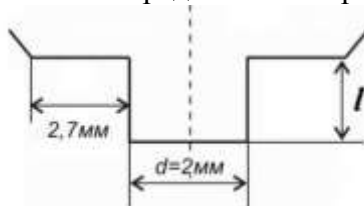


Рис. 2. Профиль наконечника.

Поведение материала заготовки описывали с помощью модели Джонсона-Кука, входящей в стандартную библиотеку DEFORM-3D. Задавали следующие физические постоянные сплава: плотность -  $2640 \text{ кг/м}^3$ ; теплопроводность -  $122 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ; теплоемкость при постоянном давлении -  $0.922 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ . При обработке трением с перемешиванием заготовки задавали условие теплообмена с окружающей средой. Начальная температура заготовки, инструмента и окружающей среды составляла  $20^\circ\text{C}$ . Со всех внешних поверхностей была задана конвекция с коэффициентом теплопередачи  $11 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ . Инструмент принимали абсолютно жестким телом, поскольку предел текучести его материала намного выше, чем у заготовки. В качестве материала для инструмента выбрали инструментальную сталь AISI-D2. Коэффициент трения принимали равным 0.5.

### Результаты компьютерного моделирования

На рис. 3 показаны типовые эпюры распределения эффективной деформации, температуры и перемещения материальных точек в поперечном сечении обрабатываемой заготовки. По мере увеличения длины наконечника увеличивается температура. При  $l = 1,8 \text{ мм}$  температура в месте контакта с запличиком достигает около  $300^\circ\text{C}$ , и область ее распространения небольшая. При  $l = 2 \text{ мм}$  формируется обширная и достаточно симметричная относительно шва область с температурой в интервале  $383\text{-}455^\circ\text{C}$ . При  $l = 2,2 \text{ мм}$  область, разогретая до  $T=383\text{-}455^\circ\text{C}$ , уменьшается и смещается в сторону набегания ближе к корню шва.

Область высоких значений эффективных деформаций ( $43,8\text{-}50 \text{ мм/мм}$ ) увеличивается по мере увеличения значения  $l$  и смещается к корню шва. Наиболее широкая и симметричная область эффективных деформаций на уровне  $43,8\text{-}50 \text{ мм/мм}$  наблюдается при  $l=2 \text{ мм}$ .

Согласно работе [3] наиболее качественный шов формируется при температурах около  $0,8 T_{\text{пл}}$ , т.к. разогрев до таких температур обеспечивает высокую пластичность и хорошее перемешивание материала. Для сплава Д16 величина  $0,8T_{\text{пл}}$  в зависимости от вариаций состава составляет  $385\text{-}425^\circ\text{C}$ .

По эпюрам распределения перемещения материальных точек следует, что материал

заготовки со стороны набегания в меньшей степени участвует в перемешивании, оставаясь в основном в своей области, материал же со стороны отставания активно переходит на сторону набегания и смешивается с материалом из области набегания.

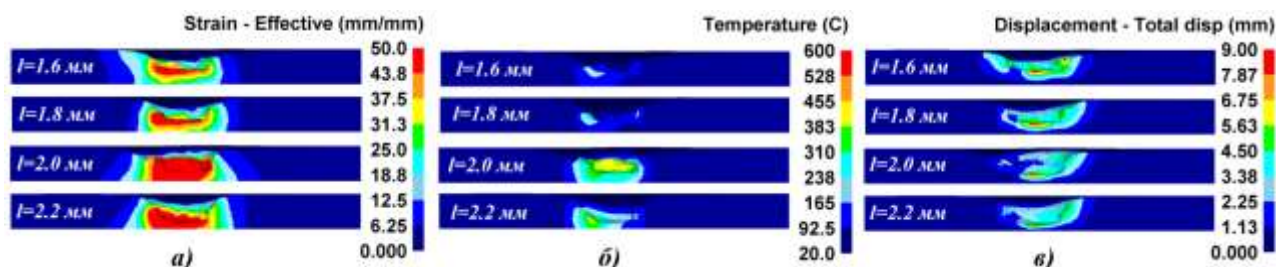


Рис. 3. Распределения эффективной деформации (а), температуры (б) и перемещения материальных точек (в) в зависимости от длины наконечника в поперечном сечении заготовки в процессе обработки трением с перемешиванием.

Таким образом, с помощью компьютерного моделирования установлено, что из всех рассмотренных наконечников предпочтительным для СТП при данных условиях является наконечник длиной 2,0 мм. При сварке таким наконечником формируются широкие и симметричные области с благоприятной для образования качественного шва температурой около  $0,8T_{пл}$  и высокими значениями деформации.

#### Список литературы

1. M. Grujicic, G. Arakere, B. Pandurangan, A. Hariharan, C.-F. Yen, B.A. Cheeseman // Journal of Materials Engineering and Performance. 2011. V. 20. P. 11–23.
2. A. Kh. Akhunova, M. F. Imayev, A.X. Валеева. Письма о материалах. 2019. Т. 9. № 4 (36). С. 456-459.
3. R. S. Mishra. Friction stir welding and Processing. Science and Engineering. Springer International Publishing Switzerland, 2014. – 338 p.

# СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИМ ПОВЕДЕНИЕМ СЛОИСТОГО ТИТАНОВОГО МАТЕРИАЛА ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ

А.А. Саркеева, А.А. Круглов, Р.Я. Лутфуллин

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
aigul-05@mail.ru

**Аннотация.** В настоящей работе изучены микроструктура и свойства слоистого материала (СМ), полученного диффузионной сваркой (ДС) титанового сплава ВТ6. Механическое поведение при ударном нагружении проанализировано в зависимости от таких факторов как: расположение поверхностей соединения относительно направления действующей нагрузки, дефектов твердофазного соединения, количества слоев, а также их структуры. Установлено, что поверхности соединения с порами способствуют ударному разрушению материала при распространении трещины одновременно через все слои, а при распространении трещины последовательно через каждый слой представляют собой эффективные барьеры.

## Введение

Слоистые материалы (СМ) привлекают к себе огромное внимание благодаря возможности значительного улучшения вязкости разрушения, усталостных и ударных характеристик, износостойкости, коррозионной стойкости, демпфирующей способности, а также формуемости [1]. Данные материалы получают различными технологическими приемами, основанными на соединении как разнородных, так и однородных металлических материалов. Диффузионная сварка (ДС) является одним из них и осуществляется при температуре ниже температуры плавления свариваемых металлов с приложением давления, необходимого для пластической деформации приконтактных слоев соединяемых материалов [2]. Процессом формирования твердофазного соединения (ТФС), а соответственно уровнем необходимых свойств, можно управлять за счет подбора режимов обработки.

Одной из отличительной особенностью слоистых материалов по сравнению с монолитными материалами является наличие в них внутренних поверхностей соединения большой протяженности, которые могут ограничить распространение трещин. При этом количество слоев, свойства ТФС и тип расположения поверхностей соединения относительно направления действия ударной нагрузки являются определяющими. Свойства соединений определяются особенностями микроструктуры на границе раздела слоев, в частности наличием пор в зоне ТФС. В слоистых материалах выделяют три основных типа расположения поверхностей соединения, обеспечивающих торможение, разветвление фронта трещины и прохождение сквозной трещины [3]. При этом трещина распространяется последовательно через каждый слой, одновременно через все слои и вдоль межслойной границы, соответственно.

Другой отличительной особенностью СМ является возможность создания в них градиентной структуры. В работе [4] отмечено, что сочетание прочных и пластичных слоев оказывает тормозящее действие на развитие трещины.

В данной работе обобщены результаты исследования слоистого материала [5-9], полученного ДС титанового сплава ВТ6 и показаны возможные способы управления его поведением при ударном нагружении.

## Материал и методика эксперимента

В качестве исходного материала был выбран широко используемый в авиакосмической промышленности двухфазный титановый сплав ВТ6 производства ОАО «Корпорация ВСМПО – АВИСМА» г. В. Салда. Слоистые материалы в виде плиты получали ДС заготовок, собранных в пакет [9]. С целью устранения влияния анизотропии, свойственной промышленным листам и получения СМ с изотропными механическими свойствами, листовые заготовки укладывали друг относительно друга так, что направление

прокатки (НП) в соседних заготовках не совпадало, а угол между НП составлял 90°. Для сравнения был изготовлен СМ, в котором угол между НП в соседних заготовках составлял 0°.

Испытания на ударный изгиб проводили на стандартных образцах с размерами 10x10x55 мм<sup>3</sup> в соответствии с ГОСТ 9454 на копре с записью диаграмм нагружения, что позволило количественно оценить работу зарождения и распространения трещины. Образцы отличались расположением U-образного надреза относительно поверхностей соединения. В образце с “разветвляющим” трещину расположением поверхностей соединения (Р-образец) трещина распространяется одновременно через все слои, в образце с “тормозящим” трещину расположением поверхностей соединения (Т-образец) трещина распространяется последовательно через каждый слой [3].

### Результаты и их обсуждение

Известно, что анизотропия свойств в основном обусловлена кристаллографической текстурой [10]. Поскольку текстура материала и конструкций оказывает существенное влияние на их технологические и эксплуатационные свойства [11] были проведены соответствующие исследования как исходного, так и слоистого материалов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что листы в состоянии поставки имеют текстуру призматического типа (11  $\bar{2}$ 0) [10  $\bar{1}$ 0]. Данная текстура наследуется слоистым материалом при расположении листовых заготовок друг относительно друга так, что НП в соседних заготовках совпадало, что и обуславливает анизотропию ударной вязкости. В результате укладки заготовок со сменой НП уровень анизотропии свойств снижается благодаря практически одинаковому распределению полюсной плотности базиса в направлении прокатки и поперечным ему направлениям. С увеличением количества слоев данный эффект является более выраженным.

По результатам исследования 13-ти слойного материала с относительной протяженностью пор в зоне соединения ( $L_p = L_{pi} / L_o$ , где  $L_{pi}$  - суммарная протяженность пор в плоскости шлифа,  $L_o$  - длина исследуемого участка вдоль линии соединения в плоскости шлифа) ~1, 15 и 30% установлено, что при  $L_p \sim 1\%$  наибольшую ударную вязкость имеет Р-образец, что обусловлено более высокой работой распространения трещины [9]. С повышением  $L_p$  ударная вязкость имеет тенденцию у Т-образцов к повышению за счет многократного зарождения трещины на новой поверхности и диссипации энергии разрушения вследствие образования расслоений, а Р-образцов - к понижению за счет снижения работы распространения трещины.

Для изучения влияния количества слоев были изготовлены СМ, состоящие из семи и тринадцати листовых заготовок толщиной ~1.5 мм и 0.8 мм, соответственно. По результатам испытаний установлено, что с увеличением количества слоев ударная вязкость Р-образцов понижается, а Т-образцов - повышается.

Таблица 1. Ударная вязкость (КСУ), работа зарождения трещины ( $A_3$ ) и работа распространения трещины ( $A_p$ ) в изотропном СМ, полученном при  $T=900^\circ\text{C}$ .

Количество слоев	КСУ, МДж/м <sup>2</sup>		$A_3$ , Дж		$A_p$ , Дж	
	Р-образец	Т-образец	Р-образец	Т-образец	Р-образец	Т-образец
7	0.81	0.47	23.1	22.4	39.6	13.8
13 [9]	0.66	0.56	19.5	19.6	34.8	21.4

Для установления влияния градиентной структуры на ударную вязкость СМ были изготовлены структурные композиты из чередующихся слоев с глобулярной и пластинчатой структурами (без видимых границ исходных  $\beta$ -зерен) с  $L_p \sim 1\%$  [7], а также из микрокристаллической (МК) и ультрамелкозернистой (УМЗ) структурами  $L_p \sim 18\%$ . Данные материалы сравнивали с СМ, состоящим только из МК заготовок. Для понимания поведения

композитов предварительно были проведены испытания сплава ВТ6 в указанных структурных состояниях [6]. Выявлено, что повышенная ударная вязкость сплава с пластинчатой структурой обусловлена максимальной работой зарождения трещины. Сплав с УМЗ структурой имеет наименьшую ударную вязкость, что обусловлено минимальной работой распространения трещины. Сплав с глобулярной МК структурой имеет промежуточное значение ударной вязкости и практически одинаковую работу зарождения и распространения трещины.

Ударная вязкость Р-образцов структурных композитов является более низкой по сравнению с СМ, состоящем только из МК заготовок, что обусловлено пониженной работой распространения трещины в них из-за использования заготовок с пластинчатой и УМЗ структурами. Пониженное значение работы распространения трещины в Р-образце структурного композита, состоящего из МК и УМЗ заготовок, связано также с присутствием в зоне соединения пор относительной протяженностью ~ 18%. В то же время наличие пор в зоне соединения данного материала способствовало повышению ударной вязкости Т-образца. Процесс разрушения данных образцов сопровождается образованием расслоений по поверхностям соединений, что обусловлено наличием в зоне соединения пор большой протяженности.

Таким образом, поведение при ударном нагружении СМ определяется микроструктурой слоев при остаточном количестве пор в зоне соединения, не приводящей к образованию расслоений. При протяженности пор, обуславливающей образование расслоений, влияние структуры слоев ослабевает.

### Заключение

Механическим поведением при ударном нагружении СМ, полученного ДС титанового сплава ВТ6 можно управлять несколькими способами включая: укладку листовых заготовок с учетом направления прокатки в них; регулирование количества пор в зоне соединения/свойств соединения; ориентированное расположение поверхностей соединения относительно распространяющейся трещины; регулирование количества слоев; создание градиентной структуры за счет использования листовых заготовок в разных микроструктурных состояниях с учетом их толщины и порядка чередования.

### Литература

1. D.R. Lesuer, C.K. Syn, O.D. Sherby, J. Wadsworth, J.J. Lewandowski, W.H. Hunt // International Materials Reviews. 1996. Vol. 41(5). P. 169-197.
2. Э.С. Каракозов. Диффузионная сварка титана. М.: Металлургия, 1977. 272 с.
3. J.D. Embury, N.J. Petch, A.E. Wraith, E.S. Wright // AIME MET SOC TRANS. 1967. V. 239 (1). P. 114-118.
4. А.Н. Петухов // Двигатель. 2005. № 5 (41). С. 14-15.
5. А.А. Саркеева, А.А. Круглов, Е.М. Бородин, С.В. Гладковский, Р.Я. Лутфуллин // Физическая мезомеханика. 2012. Т. 15. № 5. С. 51–57.
6. А.А. Саркеева, Р.Я. Лутфуллин, А.А. Круглов, В.В. Астанин // Письма о материалах 2012. Т. 2 С. 99–102.
7. А.А. Саркеева // Письма о материалах. 2012. Т. 2. С. 166-169.
8. С.М. Cepeda-Jimenez, F. Carreño, O.A. Ruano, A.A. Sarkeeva, A.A. Kruglov, R.Ya. Lutfullin // Mater. Sci. Eng. 2013. Vol. A 563. P. 28-35.
9. А.А. Sarkeeva, A.A. Kruglov, R.Ya Lutfullin et al. // Composites Part B 187 (2020) 107838.
10. П.Г. Микляев, Я.Б. Фридман. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
11. А.И. Хорев // Сварочное производство. 2012. № 10. С. 11-20.

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИОННОГО РАЗОГРЕВА МАГНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОПЕРЕЧНОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ

Д.А. Комкова<sup>1</sup>, Ю.В. Замаева<sup>1,2</sup>, Ю.Н. Логинов<sup>2</sup>, П.С. Кошевой<sup>1,2</sup>, А.Л. Соколов<sup>1</sup>,  
А.Ю. Волков<sup>1</sup>

*1 Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург*

*2 Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

komkova\_d@imp.uran.ru

**Аннотация.** Проведены модельные расчеты и натурные эксперименты по определению температуры разогрева магния в ходе получения методом поперечного выдавливания 1-мм ленты из цилиндрической заготовки Ø40 мм. Для теоретической оценки температуры было применено моделирование в пакете DEFORM-3D. Экспериментальная проверка заключалась в непосредственном измерении температуры в очаге деформации. По результатам моделирования установлено, что в температура образца в очаге деформации может достигать 114°C. Экспериментальная проверка показала, что максимальная температура разогрева материала составляет ~ 140°C.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-33-00474.

## Введение

Использование методов мегапластической деформации (МПД), например, равноканального углового прессования (РКУП), позволяет получить материалы с ультрамелкозернистой структурой и высокими конструкционными и функциональными свойствами [1, 2]. Как правило, для получения материалов с сильно измельченной структурой деформацию рекомендуется осуществлять при температурах ниже температуры начала рекристаллизации. Однако даже при холодной деформации под действием больших сжимающих напряжений в ходе течения возможно развитие деформационного разогрева материала [3]. Очевидно, что самая высокая температура будет в зоне локализации – в очаге – деформации. Деформационный разогрев имеет положительные моменты: повышается пластичность деформируемого материала и несколько снижается нагрузка на инструмент. В то же время, повышенная температура может привести к окислению поверхности, увеличению размера формирующихся кристаллитов, а также развитию текстуры, неблагоприятной для дальнейшей деформации образца.

Ранее в работах [4, 5] нами был предложен метод поперечного выдавливания (ПВ) в качестве ещё одного метода МПД. Этот способ позволяет подвергать деформации такой малопластичный металл как магний даже при комнатной температуре и способствует формированию мелкозернистой структуры в полученной ленте уже после одного прохода. Тем не менее, вопрос о температуре магниевго образца в ходе деформации методом ПВ до сих пор остается открытым.

Данная работа направлена на теоретическое и экспериментальное определение температуры деформационного разогрева магния в очаге деформации в процессе ПВ при комнатной температуре.

## Методы и результаты

Для реализации метода ПВ цилиндрическую заготовку технически чистого магния марки Mg90 Ø40 мм и высотой 40 мм помещают в канал стального контейнера (рис. 1а). У основания контейнера имеется канал прямоугольного сечения, который пересекается с каналом круглого сечения Ø40 мм под углом в 90°. Под действием пуансона материал начинает истекать из этого канала в виде пластины толщиной 1 мм. Деформация осуществляется при комнатной температуре, при этом давление на образец достигает 0,7 – 1,2 ГПа в зависимости от его ориентировки [5]. Истинная деформация после ПВ составляет:  $\varepsilon \sim 3,9$ . При формировании пластины микрообъемы металла в очаге деформации

перемещаются по различным траекториям (рис. 1б). Перемещение этих слоев металла затрудняется из-за интенсивного действия сил трения  $F$ , в результате чего возникают дополнительные сдвиговые деформации. По всей длине заготовки имеются накопленные сдвиговые деформации разной интенсивности [6].

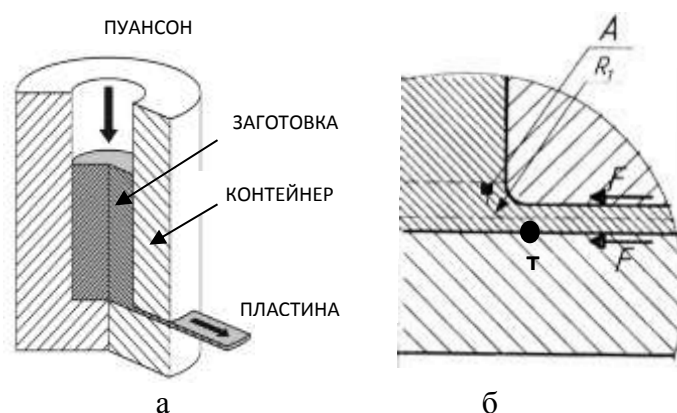


Рис. 1. Схема поперечного выдавливания (а) и очаг деформации с указанием места расположения термопары Т (б)

Для оценки температуры деформационного разогрева  $\Delta T_d$  магния в очаге деформации была использована следующая формула:

$$\Delta T_d = \eta_v \times \frac{A}{V \times \rho \times c}, \quad (1)$$

где  $\eta_v$  - коэффициент выхода тепла,  $A$  - работа деформации в очаге деформации,  $V$  - объём металла в очаге деформации,  $\rho$  - плотность деформируемого металла,  $c$  - теплоёмкость деформируемого металла. Работа рассчитывалась с учётом сил трения и усилия, которое затрачивается на пластическую деформацию в установившемся процессе ПВ. Таким образом, по результатам расчётов при деформации методом ПВ температура деформационного разогрева магния в очаге деформации составляет  $\sim 52^\circ\text{C}$ . Следовательно, температура магния в процессе ПВ в области пересечения каналов достигает  $\sim 80^\circ\text{C}$  при учёте, что начальная температура заготовки соответствует температуре окружающей среды ( $\sim 23^\circ\text{C}$ ).

Для моделирования процесса и оценки распределения температурных полей в очаге деформации был использован программный комплекс DEFORM-3D. Постановка задачи включала в себя описание физических и пластических свойств магния на основе справочных данных, задание граничных условий в перемещениях. При моделировании процесса ПВ использовали граничное условие третьего рода, при котором теплообмен на границе заготовка-инструмент характеризуется постоянным значением коэффициента теплоотдачи. Размеры модельной магниевой заготовки для ПВ-деформации соответствовали проведенному физическому эксперименту. 3D-решение позволило оценить в поперечном сечении заготовки в процессе ПВ неравномерность распределения температур (рис. 2), которые варьируются от  $24^\circ\text{C}$  до  $114^\circ\text{C}$  в зависимости от удалённости материала от очага деформации.

Для экспериментального определения температуры магния в процессе деформации, в дне стального контейнера было сделано отверстие, что позволило вывести термопару в область пересечения каналов (рис. 1б). В эксперименте использовалась термопара типа К хромель-алюмель) с высокой линейностью в интервале температур  $0 \div 250^\circ\text{C}$ . Термопара была установлена таким образом, что она находилась в непосредственном соприкосновении



Рис. 2. Результаты моделирования распределения температуры в магнии в очаге деформации.

с формирующейся в процессе ПВ магниевой полосой толщиной 1 мм. Сигнал с термопары преобразовывался с использованием прибора МЕТАКОН-613-Т-ТП-1. Полученные данные свидетельствуют о том, что максимальная температура разогрева магния в процессе деформационного течения достигает  $\sim 140^{\circ}\text{C}$  (рис. 3).

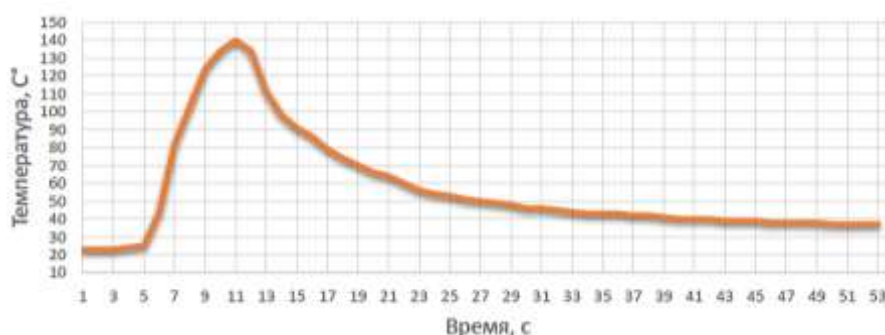


Рис. 3. Изменение температуры магния в процессе ПВ

### Заключение

С использованием различных теоретических методов и экспериментально определена температура деформационного разогрева магния в процессе ПВ при получении 1-мм ленты из цилиндрической заготовки  $\text{Ø}40$  мм. Для теоретической оценки температуры был проведён расчёт с использованием механистических представлений, выполнено построение модели ПВ в DEFORM-3D. Моделирование показало, что температура магния в процессе деформации может достигать  $114^{\circ}\text{C}$ . Эти данные хорошо коррелируют с экспериментальными результатами: температура магниевой ленты в очаге деформации составляет  $\sim 140^{\circ}\text{C}$ .

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №18-33-00474.

### Литература

1. Y. Cao, S. Ni, X. Liao, M. Song, Y. Zhu // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2018. Vol. 113. PP. 1–59.
2. R. N. Harsha, V.M. Kulkarni, B.S. Babu // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5. № 10. PP. 22340–22349.
3. Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 104. № 6. С. 605 – 617.
4. O.V. Antonova, A.Yu. Volkov, D.A. Komkova, B.D. Antonov // Materials Science and Engineering A. 2017. Vol. 706. PP. 319-329.
5. D.A. Komkova, O.V. Antonova, A.Yu. Volkov // Physics of metals and metallography. 2018. Vol. 119. № 11. PP. 1120-1126.
6. Б.И. Каменецкий, А.Ю. Волков, А.Л. Соколов, О.В. Антонова, И.В. Клюкин // Патент РФ № 25630077. 2014.



# ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ VIT105 НА ОСНОВЕ ZR, ПОДВЕРГНУТЫХ ИПДК

**Вас.Вл. Астанин<sup>1</sup>, Д.В. Гундеров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Уфимский Государственный Авиационный Технический Университет, г. Уфа

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа

v.astanin@gmail.com

**Аннотация.** Интенсивная пластическая деформация кручением позволяет достигать больших степеней деформации объемных металлических стёкол без их разрушения. Формирующаяся при этом картина полос сдвига при этом представляет большой интерес для определения закономерностей деформации. Показано, что пластичности аморфного материала достаточно для ИПДК, кристаллическая фаза провоцирует образование трещин, сами же полосы имеют комплексное, составное строение и склонны к ветвлению и слиянию при развитии деформации.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 20-08-00497 и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта 0838-2020-0006.

## Введение

Объёмные металлические стёкла (ОМС) при температурах ниже температуры стеклования  $T_g$  проявляют тенденцию к локализованной деформации, поскольку основным механизмом их деформации является формирование узких полос сдвига (ПС) [1]. Из-за такой особенности ОМС имеют при комнатной температуре низкую пластичность, и являются, как правило, хрупкими материалами.

Вместе с тем, в условиях всестороннего сжатия в ОМС могут быть достигнуты большие степени деформации, например, при интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) обеспечивается генерация большого числа ПС. При этом образование и трансформация структуры ОМС и формирование картины ПС во время ИПДК изучены мало.

## Образование высокой плотности полос при ИПДК

Для формирования полос сдвига был использован метод, описанный в [2]. ИПДК подвергались диски толщиной 1 мм, вырезанные из слитка  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ , которые затем разрезались пополам, поверхность, образованная резом, полировалась, и две половинки подвергались ИПДК совместно. Ранее было показано, что ИПДК-обработка таких труднодеформируемых материалов, как ОМС, приводит к гораздо меньшей наблюдаемой деформации [2,3], чем предсказывает теория, и для достижения большей степени деформации необходимо использовать специальные методы. Тем не менее, в процессе ИПДК в ОМС формируется высокая плотность полос сдвига, особенно в краевых областях образцов.



Рис. 1. Схема совместной ИПДК двух половинок (а); внешний вид образца после ИПДК  $n = \frac{1}{4}$  (б).

Полосы сдвига образуют на полированной поверхности образца следы в форме ступеней. Существуют две основные системы ступеней - радиальная и диагональная, формируемая особенностями распределения напряжений/деформаций во время процесса ИПДК. Следует отметить, что образование полос сдвига в аморфной фазе при этой схеме

деформации не приводит к появлению трещин, и, в то же время, включения кристаллической фазы провоцируют растрескивание материала.

На краях образцов, в области наибольшей деформации, отдельные интенсивные широкие полосы ярким контрастом представляют собой совокупность очень большого числа более мелких полос (рис. 2, б). Окружающая совокупности полос аморфная матрица так же покрыта системой полос в такой закономерности, что пересекающиеся полосы делят аморфную матрицу на участки ромбовидной формы, которые в свою очередь делятся на меньшие участки ромбовидной формы полосами меньшей интенсивности. По-видимому, подобная картина распределения полос сдвига отражает течение материала при больших деформациях в стеснённых условиях, при повышенном гидростатическом давлении.

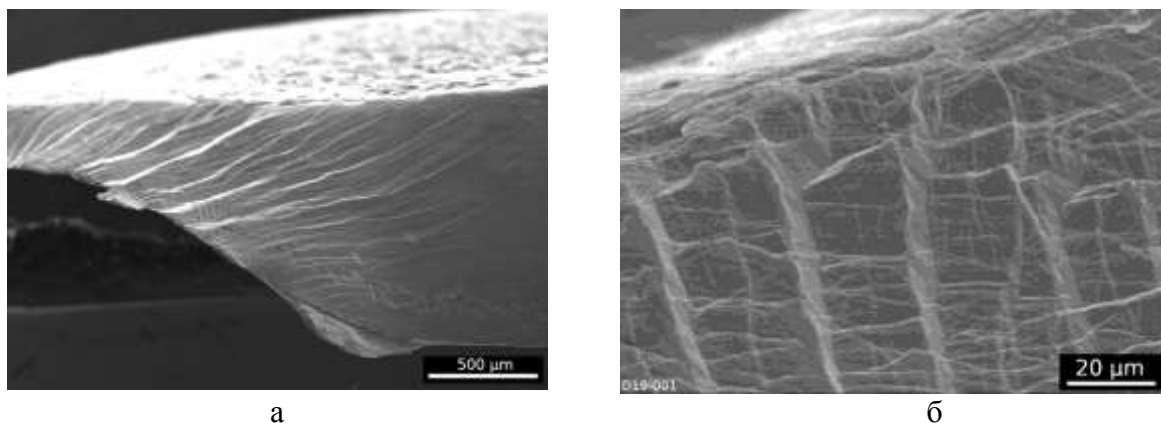


Рис. 2. Краевой участок образца ОМС, подвергнутого совместной ИПДК двух половинок на  $n=1/4$  оборота (а); тот же образец, при большем увеличении (б), SEM-BSE.

Ступени имеют разные масштабы по высоте, от десятков нанометров до долей миллиметра, при этом крупные ступени не являются монолитными, а сами делятся полосами сдвига на множество уступов вплоть до нанометрового масштаба. Стоит отметить, что плотность полос, оцениваемая по их следам в виде ступеней, только в первом приближении коррелирует с действительной плотностью полос в материале, так как их пространственное положение неизвестно. Расстояние между крупнейшими ступенями составляет 80-120 мкм, и, по мере снижения их величины и увеличения количества, интервал снижается, и доходит до 100-150 нм. Плотность полос в этом случае составляет  $1,76 \text{ мкм}^{-1}$ , что значительно выше, чем достигаемые плотности  $0,09-0,14 \text{ мкм}^{-1}$  при деформации осадкой [4]. Тем не менее, в публикациях встречаются данные, о ещё более плотном расположении полос, с шагом порядка 30 нм [5], что значительно превосходит наблюдаемую в данном исследовании плотность полос. В образцах же ОМС, подвергнутых прокатке даже на большие степени наблюдалась заметно более низкая плотность полос сдвига [6].

Включения кристаллической фазы негативно влияют на пластичность ОМС. Происхождение этой кристаллической фазы может быть связано с ликвацией в жидком состоянии. По результатам энергодисперсионной спектроскопии данный участок обогащён никелем и медью, по сравнению с аморфной фазой; из-за отклонения стехиометрического состава критическая скорость охлаждения не была достигнута, и часть материала приобрела кристаллическое строение. Твёрдая и хрупкая интерметаллидная кристаллическая фаза, хорошо различимая в режиме обратных электронов, не деформируется при достигаемых в результате ИПДК напряжениях (Рис. 3, а). Деформация перераспределяется в аморфную часть материала, создавая характерную картину «обтекания» кристаллита полосами сдвига, а само же кристаллическое включение служит местом зарождения трещин, которые, как правило, не распространяются на аморфную часть материала при достигнутых степенях деформации, однако могут служить концентраторами напряжений при дальнейшей деформации.

Характерной особенностью полос сдвига при больших деформациях, достигаемых ИПДК, является их ветвление, наблюдающееся на обоих концах полос сдвига. По-видимому, деформация, начинающаяся как однородная, под действием поля напряжений по мере своего развития оформляется в виде полос сдвига, в которых происходит сброс напряжений, выражающийся в виде «зубчатого течения» [7], и далее, в зависимости от напряженно-деформированного состояния на данном участке материала, может происходить как слияние, так и ветвление полос.

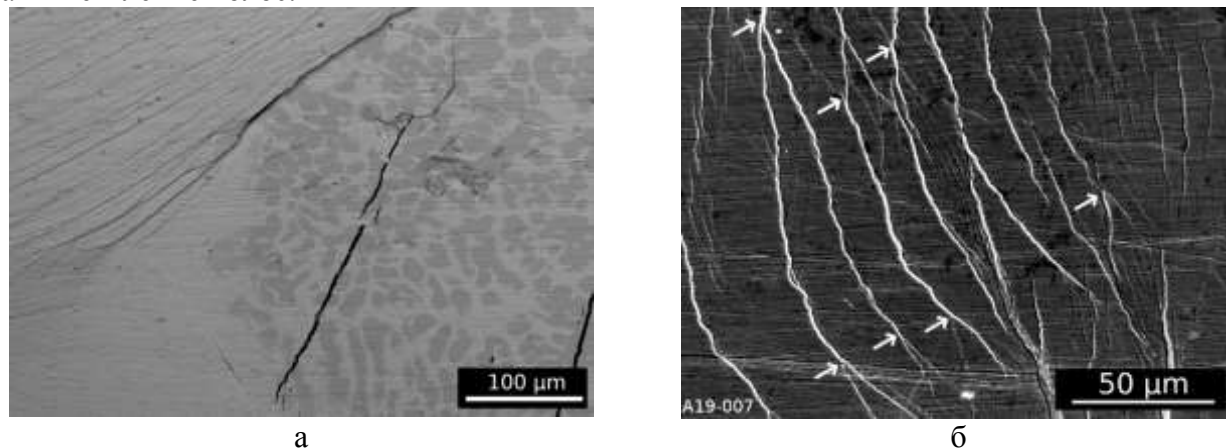


Рис. 3. Включения кристаллической фазы вызывают образование трещин при деформации. Vit105, ИПДК  $n=1/4$ , участок  $2/3$  радиуса образца, SEM-BSE (а); ветвление полос сдвига, ИПДК  $n=5+1/12$ , участок  $2/3$  радиуса образца, SEM-SE (б).

### Заключение

В результате интенсивной пластической деформации кручением в объёмных металлических стёклах формируется сложная и комплексная картина полос сдвига. Её особенностью являются несколько преимущественных систем ориентации полос, составной характер самих полос, а также их ветвление и слияние в процессе деформации. Пластичность аморфной части материала позволяет ему деформироваться без образования трещин и разрушения, в то время как включения кристаллической фазы могут провоцировать образование трещин.

### Литература

1. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Boca Raton: CRC Press, 2011. 523 p.
2. Gunderov D.V. et al. Observation of shear bands in the Vitreloy metallic glass subjected to HPT processing // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 800. P. 58–63.
3. Adachi N. et al. Cause of hardening and softening in the bulk glassy alloy Zr50Cu40Al10 after high-pressure torsion // Mater. Sci. Eng. A. 2015. Vol. 627. P. 171–181.
4. Louzguine-Luzgin D.V. et al. Plastic deformation studies of Zr-based bulk metallic glassy samples with a low aspect ratio // Mater. Sci. Eng. A. 2014. Vol. 616. P. 288–296.
5. Zheng B. et al. Multiple and extended shear band formation in MgCuGd metallic glass during high-pressure torsion // Scr. Mater. 2014. Vol. 86. P. 24–27.
6. Liu J.W.W. et al. Shear band evolution and hardness change in cold-rolled bulk metallic glasses // Acta Mater. Elsevier {BV}, 2010. Vol. 58, № 14. P. 4827–4840.
7. Dalla Torre F.H. et al. Stick-slip behavior of serrated flow during inhomogeneous deformation of bulk metallic glasses // Acta Mater. 2010. Vol. 58, № 10. P. 3742–3750.

# УПРАВЛЯЕМОЕ КОНТАКТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ МЕДИ СВИНЦОМ

**М.В. Корнюшин, С.Г. Пономарев, В.В. Рыбальченко, А.А. Васин**

*Московский политехнический университет, Москва*  
maksim.korn0312@yandex.ru

**Аннотация.** Рассматривается формирования зоны сплавления при контактном легировании медной *Cu* пластины свинцом *Pb*. Под воздействием электрического тока происходит очень быстрый разогрев легкоплавкого компонента в замкнутом объеме, что приводит к его ускоренному распространению в медной матрице. Исследовалось влияние продолжительности действия тока и удельного количества *Pb* на структуру зоны сплавления, ее размер и соотношение компонентов в зоне легирования. Показано, что возможно получить в зоне сплавления концентрацию легирующего компонента от 2 до 70ат%. При этом толщина легированного слоя может варьироваться от 0,1 до 3мм. В качестве примера на медной пластине размером 40мм\*40мм\*4мм была получена область размером 14мм\*11мм\*0,3мм состав, которой соответствовал бронзе БрС30.

## Введение

В последние 10-15 лет исследование закономерностей твердо-жидкофазного взаимодействия в системах несмешивающихся компонентов (НК) (компоненты с ограниченной растворимостью в жидком состоянии) проводилось с помощью технологии "контактное легирование" [1]. То есть, проводится легирование одного из реагентов, находящегося в твердом состоянии, другим реагентом из расплава. В работах [2], [3] продемонстрировано применение этой методики при изучении закономерностей взаимодействия в системах медь - свинец, алюминий - свинец, железо - свинец. Как показали результаты работы [4] существует возможность управлять процессом легирования меди свинцом, изменяя количество энергии, подводимой к зоне контакта металлов (определялась длительностью электрического тока) и изменением количества легирующего компонента.

Цель данной работы состоит в том, чтобы определить влияние отдельных факторов, на процесс легирования тугоплавкого компонента легкоплавким для систем НК. Этим обусловлена актуальность исследований, направленных на поиск новых подходов к проблеме получения сплавов НК с заданными свойствами.

## Методика исследований

Исследование структурных превращений в зоне сплавления металлов *Cu-Pb* при электроимпульсном воздействии изучали на установке [5], созданной в Московском Политехе. Эта установка успешно применялась при проведении подобных исследований для различных систем НК (см. [2], [3]). Операция по контактному легированию медных пластин свинцом проводилась по следующей схеме. Свинцовый диск, находящиеся в контакте с медными пластинами (см. рис.1) подвергался быстрому нагреву (длительность импульса 0,01 – 0,4с) под действием переменного электрического тока с амплитудой порядка 2000А. Так как при этом свинец располагался в замкнутой полости (диаметром  $D=6\text{мм}$ , это определяло площадь зоны легирования), то тепловое расширение материалов приводило к образованию избыточного давления в области взаимодействия, что способствовало ускоренному проникновению легкоплавкого компонента в легируемый материал. Свинцовые образцы выполнялись в виде дисков диаметром  $D_1 \leq D$  и толщиной от 0,2 до 1,2мм (это определяло процентное соотношение компонентов в зоне сплавления).

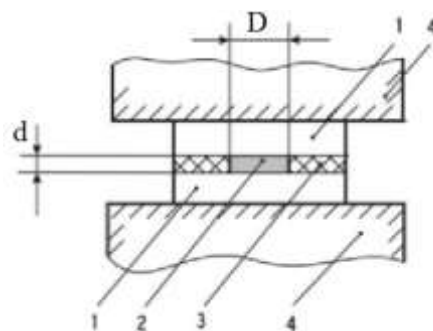


Рис. 1. Схема экспериментальной сборки. 1 – медные пластины, 2 –свинцовый диск, 3 – диэлектрик, 4 – электроды.

### Результаты исследований

В таблице 1 представлены результаты нескольких опытов по электроимпульсному сплавлению меди и свинца. Видно, что изменяя толщину  $d$ , диаметр  $D_1$  свинцового диска и длительность импульса тока можно управлять глубиной проникновения свинца в медь, а так же соотношением компонентов в области сплавления.

Таблица 1. Легирование меди свинцом.

№ опыта	Длительность импульса $\tau$ , с	Толщина образца $d$ , мм	$D_1/D$	Концентрация $Pb$ в зоне сплавления $\eta$ , ат%	Наибольшая глубина легирования, мм
1	0,02	0,80	0,8	70	0,1
2	0,04	0,80	1,0	31	0,4
3	0,04	0,40	1,0	16	0,5
4	0,14	0,40	0,9	9	1,1
5	0,20	0,40	0,9	6	2,5
6	0,14	0,80	0,9	10	1,7

Рассмотрим результаты первой серии опытов, в которых средняя температура зоны сплавления остается ниже температуры монотектической реакции.

На рис.2.а представлен вид зоны сплавления в опыте №1. Медно-свинцовый сплав в виде протяженных (порядка десятков микрометров) областей распределен в медной матрице. Наблюдается возникновение коротких ПАСов.

При увеличении длительности импульса возрастает количество подводимой энергии. На рис.2.б представлен участок зоны сплавления в опыте №2. Видно, что возрастает протяженность ПАСов и их количество. При этом свинец распространяется на большую глубину и его концентрация в зоне сплавления падает (опыт №3 в табл.1). В опытах №2 и №3 длительность действия тока (т.е. количество энергии) была фиксирована, и ее было достаточно, чтобы весь свинец вступил в реакцию, и при этом средняя температура в зоне взаимодействия не достигла температуры монотектической реакции.

В следующей серии опытов средняя температура в зоне электроимпульсного сплавления достигает температуры монотектической реакции. Так в опыте №4 в результате длительного действия электрического тока произошел дополнительный разогрев области сплавления. Это привело к разрушению ПАСов, произошло укрупнение структурных элементов сплава с появлением некоторой локальной текстуры (см. рис.2в). Наблюдается существенное изменение формы границы зоны сплавления. Она становится регулярной и близкой по форме к эллипсоиду при этом объем зоны сплавления увеличивается и как следствие уменьшается средняя концентрация свинца.

Дальнейший разогрев области сплавления (опыт №5) снимает все напряжения и как следствие исчезают локальные структуры. Область сплавления становится гомогенной с равномерным распределением включений медно-свинцового сплава с характерным размером 1 – 2 мкм (см. рис.2г). Глубина проникновения свинца составила в этом случае 2,5 мм.

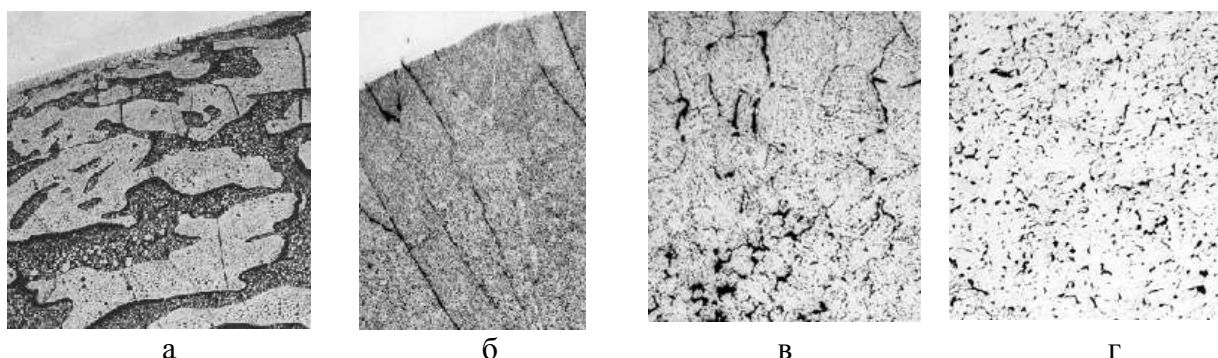


Рис.2. Фотографии микроструктуры зон сплавления.

Светлые участки – медь, темные – медносвинцовый сплав с высоким содержанием свинца

С помощью электронного микроскопа проводился анализ изменения размера включений *Cu-Pb* сплава в массиве меди. Для зоны сплавления, изображенной на рис.2а эти включения имеют размер от 0,1 мкм до нескольких десятков мкм. Для случая «б» включения имеют характерный размер 0,01 – 0,1 мкм, для «в» - 0,1 – 1 мкм, для «г» - ~ 1 мкм.

### Заключение

Продемонстрирована возможность контактного легирования меди свинцом с образованием зоны сплавления содержащей заданное количество легирующего компонента. Показано, что, изменяя длительность импульса тока (величину передаваемой энергии) и удельное количество легирующего элемента можно управлять глубиной легирования в диапазоне от 0,1 мм до 2-3 мм. При этом содержание легирующего компонента может изменяться в широких пределах.

Так выполнив пять последовательных операций контактного легирования на площадке 3 мм\*11 мм, на медной пластине размером 40 мм\*40 мм была получена область размером 14 мм\*11 мм. Глубина легирования составила не менее 0,3 мм, концентрация свинца в зоне сплавления составила 12 ат.%, что соответствует по составу бронзе БрС30.

### Литература

1. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. – М.: Интерконтакт наука, 2002. 372 с.
2. М. Авраамов Ю.С., Кошкин В.И., Панин В.Е., Руденко И.Б., Шляпин А.Д. Влияние электроимпульсной обработки на микроструктурные превращения в зоне контакта разнородных металлических веществ // Перспективные материалы. 2006. № 6. С. 10–14.
3. В.И. Кошкин, А.Н. Кравченко, В.А. Нижник, И.Б. Руденко, В.В. Рыбальченко, А.Д. Шляпин Структурные превращения в зоне контакта металлов Al и Pb, Fe и Pb при электроимпульсном воздействии // Машиностроение и инженерное образование. 2012. № 1. С. 23-27.
4. Пономарев С.Г., Рыбальченко В.В. Сценарии развития электроимпульсного сплавления в системе медь – свинец // Машиностроение и инженерное образование 2014. №1. С.16-20.
5. Руденко И.Б., Кошкин В.И., Нижник В.А., Шляпин А.Д. / Патент на полезную модель № 71088 “Установка для обработки токопроводящих материалов импульсами электрического тока с регистрацией параметров процесса измерения их физико-механических свойств”.

# ЭВОЛЮЦИЯ ЧАСТИЦ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr В СОСТОЯНИИ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

**А.В. Галактионова, Р.Г. Чембарисова**

*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа*  
g-arina@yandex.ru

**Аннотация.** В представленной работе методами аналитического моделирования проведен анализ эволюции частиц вторичных фаз в процессе равноканального углового прессования, а также последующей термообработки сплава Cu-1.0 вес.% Cr-0.7 вес.% Zr-0.2 вес.% Al, полученного в результате отжига при температуре 1050°C в течение 5 ч с последующей закалкой в воду. Показано, что в процессе деформирования образцов происходило выделение атомов Cr и Al из мелких частиц вторичных фаз в раствор, а в результате последующего старения они выделялись вновь в частицы вторичных фаз, дополнительно также происходило частичное выделение атомов Cr в мелкие частицы хрома.

## Введение

Медные сплавы широко применяются для изготовления проводников электрического тока, что требует наличия у них высокой электрической проводимости. Известно, что находящиеся в сплаве частицы вторичных фаз влияют на удельную электропроводимость и прочность проводников [1], поэтому важно знать их эволюцию в процессе деформационно-термической обработки сплавов. Например, фазовый анализ микроструктуры образцов сплава системы Cu-Cr-Zr, содержащего атомы Al, подвергнутого термомеханической обработке, показал, что в них можно обнаружить различные по размеру и составу дисперсные частицы вторичных фаз, такие как  $Al_3Zr_5$ , AlCrZr,  $ZrAl_2$ ,  $ZrAl_3$  и  $Zr_2Al_3$  [2], размеры и плотность которых изменяются в зависимости от внешнего воздействия на сплав.

Целью данной работы явился анализ методами аналитического моделирования эволюции частиц вторичных фаз в процессе равноканального углового прессования (РКУП) и последующего старения сплава Cu-1.0 вес.% Cr-0.7 вес.% Zr-0.2 вес.% Al, полученного в результате высокотемпературной термообработки при температуре 1050°C в течение 5 ч с последующей закалкой в воду [3].

## Сплав Cu-1.0Cr-0.7Zr-0.2Al в исходном крупнокристаллическом состоянии

Авторы работы [3] получили образцы сплава Cu-1.0 вес.% Cr-0.7 вес.% Zr-0.2 вес.% Al в исходных крупнокристаллических состояниях со средним значением размера зерна, равным  $d = 90 \pm 4$  мкм, в результате отжига при температуре 1050 °C в течение 5 ч с последующей закалкой в воду для формирования пересыщенного твердого раствора. При этом наблюдалось увеличение размеров частиц, не растворившихся при данной температуре. По предположению авторов работы [3] эти частицы представляют собой, скорее всего, интерметаллидные соединения, которые сформировались при литье сплава. В сплавах, содержащих Cr, после предварительной термообработки (закалка и отжиг) из твердого раствора выделяются частицы на основе хрома со средним размером  $\sim 1,5$  мкм, которые идентифицируются как частицы Cr, так как растворимость меди в хrome в твердом состоянии невелика и составляет  $\sim 0,06\%$  при температуре 1150 °C и уменьшается практически до нуля при более низких температурах [4]. В сплавах, содержащих Zr, присутствуют более крупные (3,5 мкм) частицы интерметаллидного соединения  $Cu_5Zr$  [4]. Растворимость Cr в Cu при 1050 °C составляет 0.6 вес.% (0.73 ат.%), растворимость Zr в Cu – 0.15 вес.% (0.104 ат.%) [1]. Растворимость Al в Cu при 1050 °C равна 6.9 вес.% (14.8 ат.%); с повышением температуры его растворимость понижается [1]. Поскольку содержание легирующих элементов превышает их растворимость в Cu при температуре закалки, то в структуре сплавов появляются частицы не растворившихся фаз. Предполагалось, что в

результате роста интерметаллидных соединений из раствора выделились полностью атомы Al и Zr, а также частично выделились атомы Cr. Атомы Cr входят лишь в одно интерметаллидное соединение AlCrZr. Поэтому было принято, что в растворе находится не 0.6 вес.% Cr, а 0.4 вес.% Cr, что соответствует экспериментальному значению удельной электропроводимости сплава. Таким образом, на фоне полученного  $\alpha$  – твердого раствора были выявлены крупные округлые включения размером  $D$  в несколько микрон, которые идентифицировались как частицы Cr и соединения  $Cu_5Zr$  [4]. Были выявлены также мелкие частицы и установлено их распределение по размеру [3]. Среднее расстояние между частицами  $L_s$  составляло  $300,0 \pm 7,0$  нм [3]. Предполагалось, что мелкие частицы имеют сферическую форму. Расстояние между крупными частицами  $L_l$  было установлено, исходя из имеющихся изображений микроструктуры, и оказалось равным  $\approx 8,3$  мкм [3]. Число мелких частиц в  $\gamma^3$  раз больше, чем крупных:  $\gamma = L_l / L_s$ . При этом вероятности обнаружить мелкие частицы различных фаз, а также вероятности обнаружить крупные частицы различного химического состава, считались одинаковыми. Согласно проведенным расчетам объемные доли мелких и крупных частиц были равны  $f_{secs} = 5.871 \cdot 10^{-3}$  и  $f_{sect} = 1.420 \cdot 10^{-2}$  соответственно. В удельное электрическое сопротивление преимущественный вклад вносят тепловые колебания атомов в узлах кристаллической решетки и атомы Cr, растворенные в матрице. Вклад мелких и крупных частиц вторичных фаз пренебрежимо мал [5].

#### **Эволюция частиц вторичных фаз в сплаве Cu-1.0Cr-0.7Zr-0.2Al в процессе РКУП**

После 8 проходов РКУП (состояние 8РКУП) размер зерен уменьшился до  $200,0 \pm 5,0$  нм. Увеличилась доля мелких частиц [3], расстояние между мелкими частицами увеличилось до  $340,0 \pm 8,0$  нм [3]. Следовательно, происходило выделение атомов легирующих элементов из мелких частиц вторичных фаз в раствор. Процесс РКУП создал для этого благоприятные условия. Атомная доля выделившихся элементов согласно расчетам равна  $\Delta C_{Al} \approx 1.557 \cdot 10^{-3}$ ,  $\Delta C_{Cr} \approx 2.071 \cdot 10^{-4}$ . После РКУП доля атомов Cr в растворе составила  $C_{Cr} \approx 5.082 \cdot 10^{-3}$ , доля атомов Al –  $C_{Al} \approx \Delta C_{Al}$ . Считалось также, что атомы Zr в раствор не выделились. Если предположить, что расстояние между микрометрическими частицами существенно не изменилось, то число мелких частиц будет в  $\gamma' = L_l / L'_s$  больше числа крупных частиц. Объемная доля мелких и крупных частиц согласно расчетам оказалась равной  $f_{secs} = 1.356 \cdot 10^{-3}$  и  $f_{sect} = 1.420 \cdot 10^{-2}$  соответственно. Плотность дислокаций после 8 циклов РКУП имела значение  $\approx 1.0 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$  [6]. Средняя плотность дислокаций в высокоугловых границах ультрамелкозернистого (УМЗ) материала согласно расчетам была равна  $\langle q_{wh} \rangle \approx 5.263 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Средняя плотность решеточных дислокаций –  $q_c = 0.868 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Наблюдаемое экспериментально удельное электрическое сопротивление в данном состоянии определялось преимущественно растворенными в матрице легирующими атомами Cr и Al, вклад которых увеличился, тепловыми колебаниями атомов в узлах кристаллической решетки, а также высокоугловыми границами зерен в УМЗ состоянии [5]. Вклад частиц вторичных фаз был пренебрежимо мал.

#### **Эволюция частиц вторичных фаз в сплаве Cu-1.0Cr-0.7Zr-0.2Al, подвергнутом последующей после РКУП термообработке**

Последующая термообработка при температуре 450 °С в течение 0.5 ч (состояние 8РКУП+А) привела к распаду твердого раствора [3]. При моделировании предполагалось, что атомы Al и атомы Cr, выделившиеся в раствор в процессе РКУП, выделились в частицы вторичных фаз. Тогда объемная доля мелких частиц примет значение, равное таковому в исходном состоянии. Но в то же время дополнительно из раствора выделились атомы Cr в мелкие частицы хрома. Исходя из известного значения удельной электропроводимости сплава после старения, можно сделать предположение, что доля дополнительно



выделившихся атомов Cr была равна  $\Delta C_{Cr} = 3.942 \cdot 10^{-3}$ . Объемная доля выделившихся мелких частиц хрома составила  $3.977 \cdot 10^{-3}$ . В состоянии 8РКУП+А доля атомов Cr в растворе оказалась равной  $C_{Cr} \approx 0.933 \cdot 10^{-3}$ . Средний размер мелких частиц несколько увеличился и стал равным 17.5 нм, расстояние между частицами составило  $155,0 \pm 3,5$  нм [3]. При этом считалось, что расстояния между микрометрическими частицами и их размеры существенно не изменились. Как показали исследования термостабильности УМЗ структуры Cu-Cr-Zr бронз [6], отжиг в течение 1 часа при температуре 300-500 °С не приводит к каким либо значительным изменениям в микроструктурах, сформировавшихся в процессе РКУП. Поэтому средний размер зерен после отжига был принят равным 230 нм. Средняя плотность дислокаций была равна  $\approx 2.8 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  [6]. Средняя плотность дислокаций в высокоугловых границах УМЗ материала согласно расчетам составила  $\langle q_{wh} \rangle \approx 4.578 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Средняя плотность решеточных дислокаций –  $q_c = 1.471 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Удельное сопротивление сплава в данном состоянии обусловлено помимо тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки вкладом границ зерен, а также растворенными в матрице легирующими атомами Cr [5]. При этом вклад мелких частиц увеличился на два порядка.

### Заключение

Согласно результатам моделирования, экспериментально наблюдаемый характер изменения удельной электропроводимости сплава Cu-1.0Cr-0.7Zr-0.2Al при термомеханической обработке возможен при условии, что в исходном закаленном состоянии все атомы Zr и Al, а также часть атомов Cr находятся в частицах вторичных фаз. В твердом растворе находилась доля атомов Cr, равная 0.4 вес.%. Средний размер мелких частиц был равен 33.850 нм, объемная доля мелких частиц –  $5.871 \cdot 10^{-3}$ . После РКУП из мелких частиц выделились атомы Cr и Al, атомная доля которых согласно расчетам составила  $\Delta C_{Cr} \approx 2.071 \cdot 10^{-4}$ ,  $\Delta C_{Al} \approx 1.557 \cdot 10^{-3}$  соответственно. Доля атомов Cr в растворе при этом была равна  $C_{Cr} \approx 5.082 \cdot 10^{-3}$ , доля атомов Al –  $C_{Al} \approx \Delta C_{Al}$ . Средний размер мелких частиц был равен 13.5 нм, объемная доля мелких частиц –  $1.356 \cdot 10^{-3}$ . В результате последующего после РКУП старения, атомы Cr и Al, выделившиеся в раствор в процессе РКУП, вновь выделились в частицы вторичных фаз. Средний размер мелких частиц принял значение 17.5 нм. Объемная доля мелких частиц вторичных фаз при этом стала равной объемной доле таковых в исходном закаленном состоянии. В то же время произошло дополнительное выделение мелких частиц Cr, объемная доля которых составила  $3.977 \cdot 10^{-3}$ . Доля атомов Cr в растворе при этом уменьшилась до значения  $C_{Cr} \approx 0.933 \cdot 10^{-3}$ .

### Литература

1. О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. М.: Машиностроение. 2004. 336 с.
2. И.А. Фаизов, Г.И. Рааб, С.Н. Фаизова, Н.Г. Зарипов, Д.А. Аксенов // Письма о материалах. 2016. Т.6. №2. С. 132-137.
3. И.А. Фаизов, Г.И. Рааб, С.Н. Фаизова, Д.А. Аксенов, Н.Г. Зарипов, Д.В. Гундеров, О.В. Голубев // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Физика. 2016. Т.21. №3. С. 1387-1391.
4. Д.В. Шаньгина. Дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Москва. ИМЕТ. 2018. 142 с.
5. Р.Г. Чембарисова // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. №. 4. С. 618-626.
6. A. Morozova, R. Mishnev, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Reviews on Advanced Materials Science. 2018. Т. 54. № 1. С. 56-92.

# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА

**А.Д. Максимов<sup>1</sup>, А.М. Мурзакаев<sup>1,2</sup>, И.В. Бекетов<sup>1,2</sup>, А.И. Медведев<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург*

<sup>2</sup>*Уральский Федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,*

*Екатеринбург*

a.d.maksimov1415@gmail.com

**Аннотация.** Нанопорошки никеля получены методом искрового разряда. Данный метод основан на испарении поверхности электродов под воздействием разрядного тока, с последующей конденсацией паров и образованием наночастиц. Для синтеза наночастиц никеля использовались электроды из никеля чистотой 99,99%. Получение порошков проводилось в установке искрового разряда [1] в атмосфере азота. В работе показана зависимость размера частиц от энергии, выделяющейся в разрядном промежутке.

## Введение

Метод искрового разряда является одним из наиболее универсальных и эффективных способов получения нанопорошков. В основе метода лежит принцип испарения металлических электродов под действием искрового разряда с последующей конденсацией наночастиц из испаренного материала.

Одним из преимуществ метода, является возможность получения наночастиц со средним диаметром 1-10 нм в зависимости от вводимой энергии в искровой разряд. Данная особенность открывает возможность проведения исследований влияния размера наночастиц на структурные характеристики получаемых материалов.

Одним из материалов, проявляющих изменения кристаллических свойств в зависимости от размера частиц, является Ni. В проводимых исследованиях показано изменение периода кристаллической решетки в зависимости от размера частиц. Так, в работах [2-3] показано расширение кристаллической решетки Ni, однако в работе [5], напротив, продемонстрировано сжатие. Для решения этого противоречия нами проведено экспериментальное исследование зависимости периода кристаллической решетки от размера частиц, полученных при помощи метода искрового разряда.

## Получение и анализ порошков Ni полученных методом искрового разряда

Получение порошков никеля производилось на установке синтеза наночастиц методом искрового разряда в лаборатории импульсных процессов института электрофизики. Принципиальная схема представлена на рис. 1. Материал всех установленных электродов – Ni с чистотой 99,99%. Напряжение зарядки емкостного накопителя варьировалось в диапазоне от 10 до 17 кВ. Номинальная емкость накопителя – 100 нФ. Частота следования искровых разрядов устанавливалась исходя из тока зарядки накопителя, равного 100 мА, и изменялась от 30 до 80 Гц. Скорость потока газа носителя составляла 20 л/мин. Все образцы получены в атмосфере чистого N<sub>2</sub>. По завершению наработки производились сбор и консервация образцов порошка для предотвращения их окисления на воздухе. В качестве консерванта использовался гексан.

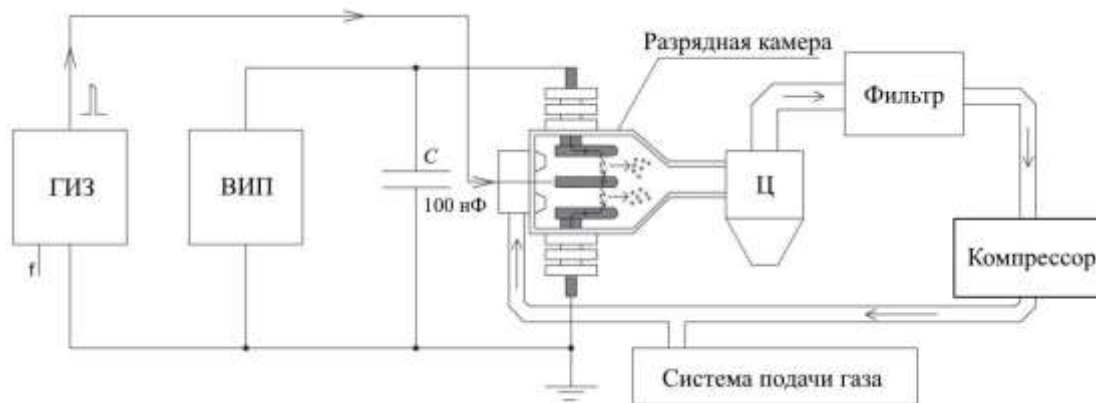


Рис.1. Принципиальная схема установки синтеза наночастиц методом искрового разряда. ГИЗ – генератор импульсов запуска, ВИП – высоковольтный источник питания, Ц – циклон, С – емкостный накопитель.

Полученные порошки анализировались методами рентгеновской дифракции (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) и дифракции электронов выделенной области (ДЭВО) для определения кристаллической структуры, параметров решетки, морфологии и размеров частиц. Результаты анализов (Рис. 2) показали, что 8-10 % масс. наночастиц никеля с ОКР ( $19 \pm 2$ ) нм имеют кубическую структуру с  $a = (0,3529 \pm 0,0007)$  нм, что соответствует литературным данным для массивного материала (PDF №004-0850,  $a = 0,35238$  нм). Основной кристаллической фазой (около 90 масс. %) является никель с кубической структурой с ОКР (1,5-2) нм и с большим периодом решетки  $a \approx 0,379$  нм.

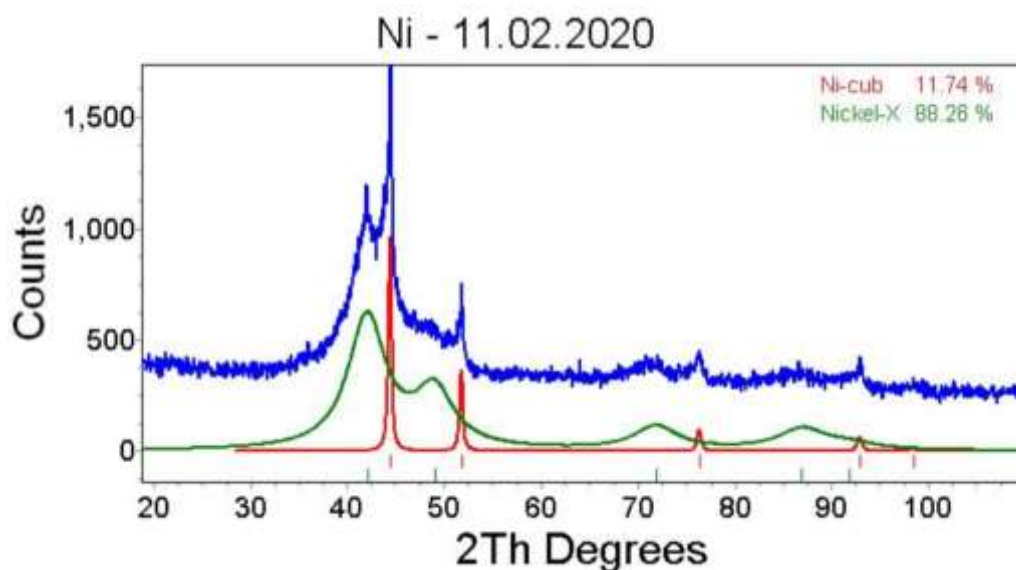


Рис. 2. Диаграмма РФА одного из полученных образцов

Из полученных результатов обнаружено влияние размера частиц на период кристаллической решетки. При уменьшении вводимой энергии в разряд, синтезированные частицы становились меньше, при этом наблюдалось увеличение периода кристаллической решетки наночастиц Ni.

### Заключение

В ходе работы образцы Ni получены методом искрового разряда при разных значениях энергии, выделяющейся в искровом разряде. Обнаружена и показана взаимосвязь параметра решетки с размером наночастиц никеля. Показано, что с уменьшением размеров наночастиц до 1.5 нм происходит увеличение периода кристаллической решетки Ni до 0,379 нм.

### Литература

1. I.V. Beketov, A.V. Bagazeev, E.I. Azarkevich, A.D. Maximov, A.I. Medvedev, A.I. Beketova // *Izv. Vyssh.Uchebn.Zaved.Fiz.* 2018. vol. 61. № 9/2. pp. 166–170.
2. M.Ya. Gamarnik // *Physica Status Solidi B-Basic Research* 1991. № 168. pp. 389–395
3. G.S. Okram, Kh. Namrata Devi, H. Sanatombi, Ajay Soni, V. Ganesan, D.M. Phase // *J. of Nanoscience and Nanotechnology.* 2008. №8. pp. 4127–4131.
4. X.D. Liu, H.Y. Zhang, K. Lu, Z.Q. Hu // *J. of Physics: Condensed Matter.* 1994. Vol. 6. № 6. pp. L497.
5. R. Birringer, P. Zimmer // *Acta Materialia.* 2009. vol. 57. №6. pp. 1703–1716.

# ТВЕРДОФАЗНАЯ СВАРКА ОДНОРОДНЫХ И РАЗНОРОДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ЧЕРЕЗ МЕЛКОЗЕРНИСТУЮ ПРОСЛОЙКУ

Э.В. Галиева<sup>1</sup>, Е.Ю. Класман<sup>1</sup>, В.А. Валитов<sup>1,2</sup>, А.Х. Ахунова<sup>1,2</sup>, С.В. Дмитриев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Бакирский государственный университет, Уфа*

Galieva\_elvina\_v@mail.ru

**Аннотация.** Работа посвящена исследованию закономерностей получения твердофазных соединений (ТФС) образцов из однородных деформируемых сплавов ЭП975 с КЗ структурой, так и разнородных: сплава ЭП975 со сплавом ВКНА-25 на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al с использованием пластичной прослойки. Изучено влияние термической обработки на изменение структуры ТФС. Показано, что при сварке однородных сплавов в зоне ТФС имеются участки с общими зёрнами, а при сварке разнородных сплавов имеет место гетеродиффузия, что свидетельствует о наступлении стадии объёмного взаимодействия.

Исследования по сварке давлением (СД) разнородных сплавов выполнены при поддержке гранта РФФ № 18-19-00685, а по СД однородных сплавов проведены в рамках Госзадания ИПСМ РАН (Рег.№: АААА-А17-117041310221-5).

## Введение

Известно, что жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) широко используются для изготовления большой номенклатуры деталей, которые применяются в авиационных и ракетных двигателях. Например, их весовая доля в деталях газотурбинных двигателей превышает 50% [1]. В виду того, что ЖНС являются трудно деформируемыми, для изготовления деталей целесообразно применять технологии сверхпластичности (СП) [2]. В частности, одним из перспективных методов изготовления неразъёмных соединений из ЖНС является СД в условиях СП, которая позволяет сохранять исходные структуры и свойства соединяемых сплавов [3, 4]. А сам процесс получения соединения при сварке обычно разделяют на 3 стадии: физический контакт; активация контактных поверхностей и объёмное взаимодействие [5]. Целью настоящей работы стало исследование сварки давлением сплавов на основе никеля в условиях СП с использованием СП прослойки.

## Материал и методики

В качестве материалов для исследований были использованы: деформируемый поликристаллический жаропрочный никелевый сплав ЭП975 (упрочняющая  $\gamma'$ -фаза) с мелкозернистой (МЗ) и крупнозернистой (КЗ) структурой и литой монокристаллический сплав ВКНА-25 на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al. Химический состав исследуемых материалов представлен в работах [3, 4]. Монокристаллические заготовки из сплава ВКНА-25 были изготовлены во ФГУП ГНЦ «ВИАМ» в рамках выполнения совместного проекта РФФ № 18-19-00685.

СД цилиндрических образцов из литого монокристаллического интерметаллидного сплава типа ВКНА-25 ( $\varnothing 15,6 \times 16$  мм<sup>2</sup>) и деформируемого поликристаллического сплава ЭП975 с КЗ структурой ( $\varnothing 15,6 \times 20$  мм<sup>2</sup>), а также СД однородных сплавов ЭП975 с КЗ структурой с использованием прослойки ( $\varnothing 15,6 \times 1,5$  мм<sup>2</sup>) из сплава ЭП975 с МЗ структурой осуществляли в условиях СП сплава ЭП975 при температуре 1125 °С, удельном давлении ~ 50 МПа, с начальной скоростью деформации 10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup> в вакууме P=5·10<sup>-2</sup> Па. Микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе Mira 3LMH (TESCAN). Исследование распределения элементов в зоне ТФС проводили на растровом электронном микроскопе Tescan VEGA 3SBH с EDX приставкой. Термическую обработку сварных образцов проводили следующим образом: закалка с температуры 1200 °С и последующее старение при температуре 950 °С.

## Результаты и обсуждение

По результатам исследований установлено, что деформация локализовалась в пластичной прослойке из сплава ЭП975 с МЗ структурой. При этом степень деформации составила  $\varepsilon=13\%$ . Образцы с КЗ структурой при сварке давлением претерпевают небольшую деформацию, составляющую не более 2%. Это объясняется тем, что СД осуществляется при высокой температуре  $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$  и низкой скорости деформации ( $10^{-4}\text{ с}^{-1}$ ), что несомненно будет приводить к разупрочнению сплава ЭП975 с КЗ структурой за счет частичного растворения  $\gamma'$ -фазы, и как следствие, к малой пластической деформации КЗ материала. Монокристаллическая структура более жаропрочного сплава ВКНА-25 термически стабильна при нагреве до температуры  $1200^{\circ}$ . Очевидно поэтому образец из сплава ВКНА-25 практически не деформируется при СД. На рисунках 1 и 2 приведены локальные участки зоны ТФС однородных и разнородных сплавов.

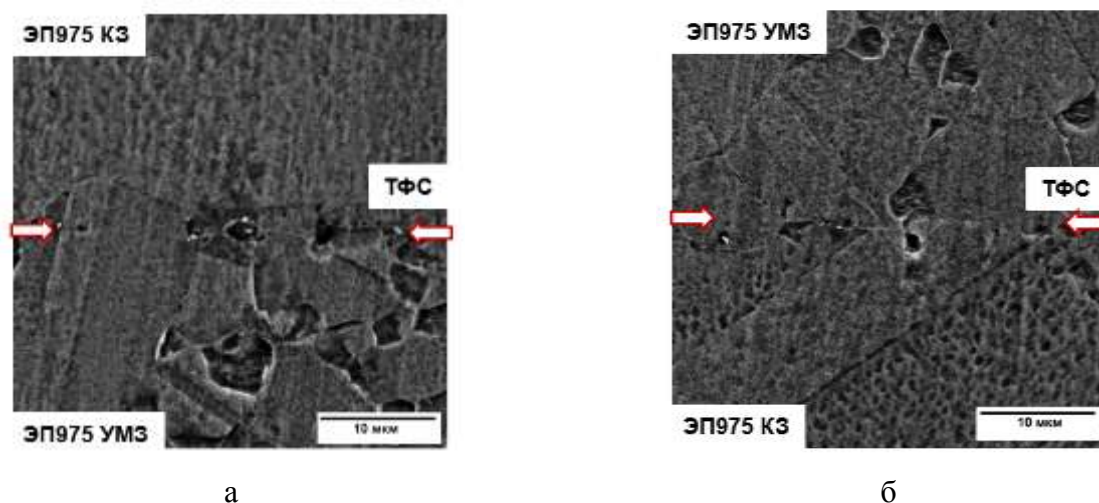


Рис. 1. Локальные участки зоны ТФС образцов сплава ЭП975 после СД при температуре  $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$  двух образцов с КЗ структурой через МЗ прослойку

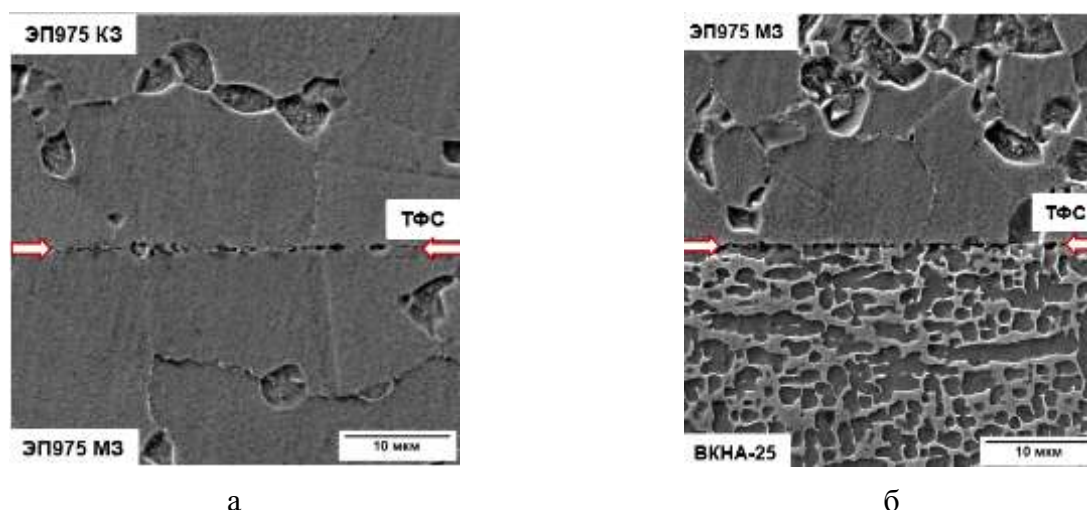


Рис. 2. Локальные участки зоны ТФС образцов сплава ЭП975 с КЗ структурой с интерметаллидным сплавом ВКНА-25 с использованием МЗ прослойки после СД при температуре  $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$

После СД с использованием МЗ прослойки структура соединяемых сплавов относительно стабильна. При СД однородных сплавов в зоне ТФС можно наблюдать локальные участки, где есть общие зерна (Рис.1). Известно [5], что при сварке однородных сплавов критерием окончания стадии объемного взаимодействия может служить рекристаллизация, приводящая к формированию общих зерен. Таким образом, наличие общих зерен в зоне ТФС, вероятно, свидетельствует о том, что при формировании соединения полностью прошла стадия объемного взаимодействия, необходимая для получения качественного ТФС. При СД образцов в сочетании ВКНА-25 со сплавом ЭП975 с использованием МЗ прослойки закономерности при формировании ТФС во многом аналогичны закономерностям, представленным в работах [4]. При СД в зоне ТФС деформируемого сверхпластичного сплава ЭП975 с литым интерметаллидным сплавом ВКНА-25 представляет собой переходную диффузионную зону, в которой по данным энергодисперсионного анализа возникают встречные диффузионные потоки таких легирующих элементов как Al, Cr, Co. Ширина такой зоны ~25...30 мкм. Развитие гетеродиффузии при СД разнородных сплавов может свидетельствовать об окончании стадии объемного взаимодействия [5]. Кроме этого, при СД сплавов на основе никеля, имеющих одну систему легирования развитие гетеродиффузия играет благоприятную роль и повышает качество соединения.

Термическая обработка, состоящая из закалки и старения, приводит к тому, что МЗ структура сплава ЭП975 трансформируется в КЗ, а в теле крупных зерен  $\gamma$ -фазы выделяются упрочняющие частицы  $\gamma'$ -фазы. В образцах из разнородных сплавов термическая обработка способствует активации тугоплавких элементов, например, Nb, а также приводит к более плавному распределению легирующих элементов.

### Выводы

Показано, что сваркой давлением в условиях СП сплава ЭП975 при 1125 °С можно получить ТФС как образцов из двух однородных сплавов ЭП975 с КЗ структурой, так литого монокристалльного сплава ВКНА-25 на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  с деформируемым сплавом ЭП975 с КЗ структурой через пластичную прослойку из сплава ЭП975 с МЗ структурой. При сварке однородных сплавов в зоне ТФС имеются участки с общими зёрнами, при сварке разнородных сплавов имеет место гетеродиффузия, что свидетельствует о наступлении стадии объемного взаимодействия.

### Литература

1. Ч.Т. Симс Суперсплавы II: жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных установок [Текст]: в 2-х книгах. / Под ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столофа, У. К. Хагеля: пер. с англ. / Под ред. Р. Е. Шалина, М.: Металлургия, 1995. 384с.
2. 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. Ситдинов, В.Г. Трифонов, Ф.З. Утяшев Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, практика, М.: Наука, 2014. 284с.
3. А.А. Дроздов, В.А. Валитов, К.Б. Поварова, О.А. Базылева, Э.В. Галиева, С.В. Овсепян Формирование твердофазных соединений жаропрочного дискового никелевого сплава с ультрамелкозернистой структурой и монокристалльного лопаточного сплава на основе  $Ni_3Al$  // Письма о материалах. 2015. Т.5. №2. С. 142-140.
4. А.А. Дроздов, К.Б. Поварова, В.А. Валитов, О.А. Базылева, Э.В. Галиева, М.А. Булахтина, Э.Г. Аргинбаева Влияние степени деформации при сварке давлением деформируемого никелевого сплава ЭП975 и монокристаллического интерметаллидного сплава ВКНА-25 на строение и свойства сварных образцов // Металлы. 2019. №6. С. 53-64.
5. Л.Н. Лариков, В.Р. Рябов, В.М. Фальченко Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке, М.: Машиностроение. 1975. 192с.

# ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛЕ АЛЮМИНИЯ

М.А. Пахомов<sup>1</sup>, О.Е. Корольков<sup>2</sup>, В.В. Столяров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва

<sup>2</sup>Московский политехнический университет, Москва

pakhomovmish@gmail.com

**Аннотация.** В статье исследуется деформация моно- и поликристалла алюминия при растяжении с одновременным воздействием тока в форме одиночных импульсов и без тока. Показано, что электропластический эффект (ЭПЭ) в монокристалле приводит к нетипичному упрочнению и повышению пластичности, одновременно. В поликристалле, наоборот, ЭПЭ способствует традиционному разупрочнению и повышению деформации до разрушения.

## Введение

Электропластический эффект (ЭПЭ) - хорошо известное явление снижения усилий деформирования и увеличения пластичности в проводящих материалах под действием импульсного электрического тока [1]. Этот эффект наиболее ярко наблюдается в монокристаллах и поликристаллах с относительно большим размером зерен [2]. В теории ЭПЭ предполагается, что на кривых деформации под действием тока должны также наблюдаться такие особенности как снижение предела текучести, скачки напряжения, уменьшение коэффициента деформационного упрочнения и сдвиг локализации пластического течения (шейкообразование) деформации в сторону высоких степеней деформации [2]. В настоящей работе делается попытка опытным путем наблюдать эти особенности на кривых напряжение-деформация на примере моно- и поликристаллического алюминия.

Для исследования использовали: пластину с крупными зернами (рис.1а) высокочистого алюминия А999 (99.999 %Al), из которой вырезаны плоские образцы с размером рабочей части 0,7 x 3 x 13 мм<sup>3</sup> и технически чистый алюминий АД1 в виде холоднокатаной и отожжённой при 350 °С проволоки Ø3 x 20 мм. Средний размер зерен в пластине составляет 33 мкм, в поликристалле 20 мкм.

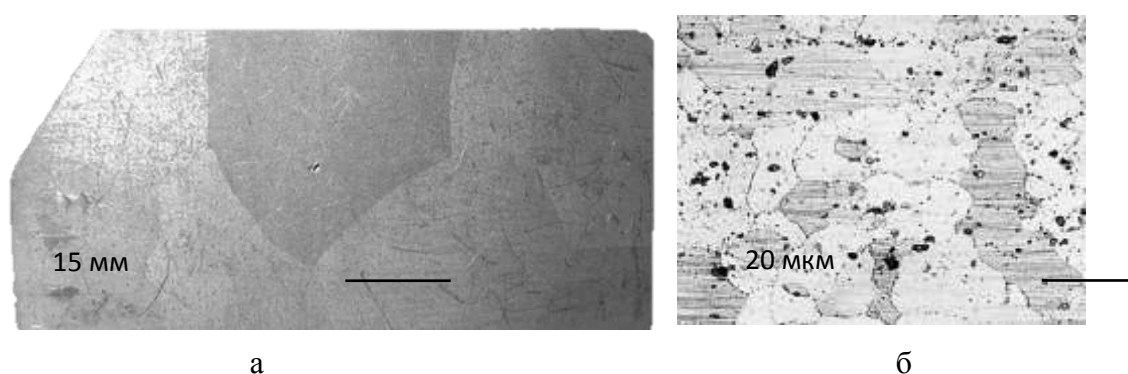


Рис. 1. Внешний вид пластины монокристалла (а) и микроструктура поликристалла (б)

Образцы подвергали растяжению при скорости растяжения 1 мм/мин с одиночными импульсами амплитудной плотностью тока  $j = 450$  и  $2000$  А/мм<sup>2</sup> длительностью  $\tau = 1000$  мкс, вводимые каждые 20 секунд.



## Результаты

На рис. 2 (а,б) и в табл.1, соответственно, представлены кривые растяжения и механические свойства монокристалла и поликристалла алюминия.

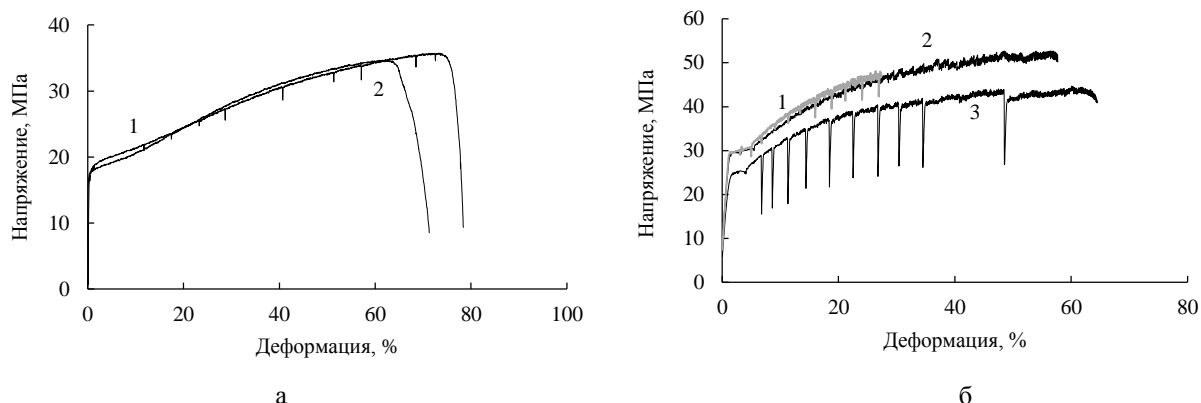


Рис. 2. Кривые напряжение-деформация при растяжении:  
 а – монокристалл. (1- одиночный импульс  $j = 450 \text{ А/мм}^2$ ; 2 - без тока)  
 б – поликристалл. (1 - одиночный импульс  $j = 450 \text{ А/мм}^2$ ; 2 - без тока; 3 - одиночный импульс  $j = 2000 \text{ А/мм}^2$ )

Таблица 1. Механические свойства моно- и поликристалла алюминия

Условия растяжения	Режим тока		Т, °С	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение, %	Кoeff. деформ. упрочнения
	$j \text{ А/мм}^2$	$\tau \text{ (мкс)}$					
Монокристалл							
Без тока	-	-	22	35	18	72	0,38
Одиночные импульсы	450	1000	22	36	19	79	0,38
Поликристалл							
Без тока	-	-	23	53	30	27	0,62
Одиночные импульсы	450	1000	23	48	29	58	0,62
Одиночные импульсы	2000	1000	31	45	24	64	0,59

В монокристалле алюминия (рис.2а) влияние вводимых одиночных импульсов с плотностью  $j = 450 \text{ А/мм}^2$  заключается как в появлении скачков напряжения вниз с амплитудой около 2 МПа, так и в нетипичном сочетании упрочнения (слабом повышении предела текучести и прочности на 1 МПа) и повышения деформации до разрушения (заметном увеличении относительного удлинения на 7 %). Отметим, что температура на образце с током не превышала комнатной.

В поликристалле алюминия (рис.2б) перечисленные выше особенности проявляются противоположным образом. Одиночные импульсы тока с той же плотностью приводят к разупрочнению - снижению предела прочности на 5 МПа, предела текучести на 1 МПа и увеличению относительного удлинения на 31% при амплитуде скачка напряжения около 4 МПа. Увеличение плотности импульсного тока до  $2000 \text{ А/мм}^2$  приводит к повышению амплитуды скачка напряжения до 15 МПа. Отметим, что коэффициент деформационного

упрочнения в монокристалле ниже, чем в поликристалле и его величина уменьшается с увеличения плотности тока.

Таким образом, деформационное поведение моно- и поликристаллов под действием одиночных импульсов тока одинаковой плотности отличается не только упрочнением, связанным с эффектом Холла-Петча (барьерным действием границ зерен), но и механизмом деформации, вызванном непосредственно током. В отсутствии границ зерен в монокристалле импульсный ток приводит к упрочнению, а в поликристалле - к разупрочнению. При этом в обоих случаях деформация до разрушения увеличивается.

### **Заключение**

ЭПЭ приводит к упрочнению монокристалла и разупрочнению поликристалла алюминия, при одновременном повышении пластичности. При повышении амплитудной плотности тока в поликристалле увеличивается амплитуда скачка напряжения вниз.

### **Литература**

1. О.А. Троицкий // Электропластический эффект в металлах. Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2018. № 9. С. 65-76.
2. Н.В. Мельникова, Ю.А. Хон // К теории электропластической деформации металлов. Физическая мезомеханика. 2000. № 5. С. 59-64.

# УЛЬТРАЗВУКОВАЯ СВАРКА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО НИКЕЛЯ

Э.Р. Шаяхметова, А.А. Самигуллина, А.А. Назаров, А.П. Жиляев

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
elvina1408@yandex.ru

**Аннотация.** Исследована ультразвуковая сварка (УЗС) тонких дисков ультрамелкозернистого (УМЗ) Ni, полученных кручением под высоким давлением. Исследованы образцы двух видов: образцы для испытаний на срез, полученные соединением двух дисков, наложенных друг на друга, под статической нагрузкой 4,5 и 6,0 кН, и образцы для исследования структуры, полученные последовательной сваркой (консолидацией) 4 листов. Время сварки составляло  $t = 1$  с. Во всех полученных образцах структура изучена методами РЭМ, EBSD-анализа, а также проведено измерение микротвердости по Виккерсу.

Работа поддержана РНФ в рамках проекта № 16-19-10126П.

## Введение

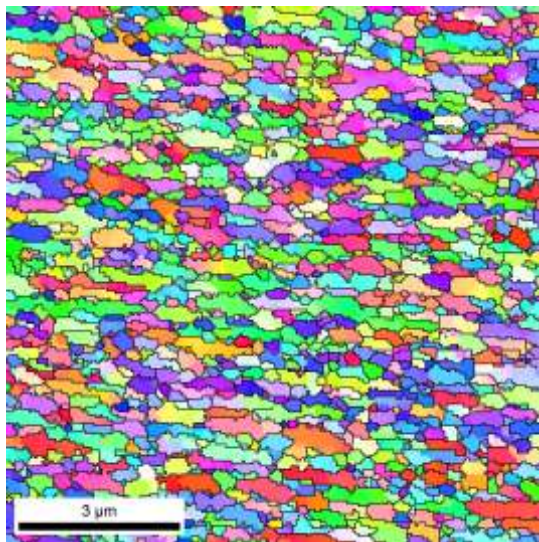
Одним из самых современных методов сварки является ультразвуковая сварка (УЗС). Высокочастотные колебания, вызванные ультразвуком, вызывают трение поверхностей друг о друга, пластическую деформацию, нагрев и схватывание материалов в области сварки [1]. Температура сварки ниже, чем температура плавления металла, то есть, УЗС - это вид твердофазного сварного соединения. УЗС металлов основана на использовании энергии механических колебаний, генерируемых в материалах, свариваемых сварочным инструментом колебательной системы, которая выполняет возвратно-поступательные движения с ультразвуковой частотой (19-25 Гц) [2]. УЗС – перспективная технология, лежащая в основе одного из методов аддитивного производства, и ее развитие представляет значительный интерес. Целью ультразвуковой аддитивной технологии является получение деталей и конструкций с высокими прочностными характеристиками, которые зависят как от параметров процесса, так и от характеристик исходного материала. С этой точки зрения большой интерес представляет использование в качестве исходного материала УМЗ листов, поскольку материалы с УМЗ структурой обладают повышенной прочностью, пределом текучести, твердостью, а также усталостными свойствами и могут иметь лучшую свариваемость, чем крупнозернистые (КЗ) материалы.

На сегодняшний день в литературе представлены в основном данные по УЗС алюминиевых сплавов, меди, меди с алюминием, титана с алюминием [1,4]. Работ по сварке никеля практически нет. Полностью отсутствуют также данные о сварке металлов в УМЗ состоянии.

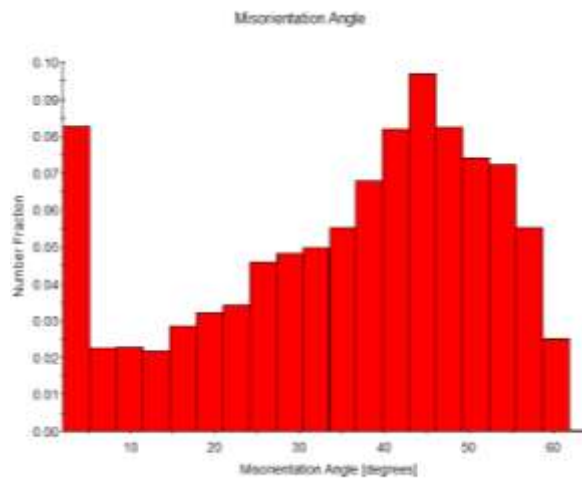
В данной работе дисковые образцы УМЗ никеля, полученные кручением под высоким давлением, сваривали друг с другом двумя способами: образцы для испытаний на срез получали сваркой двух дисков, наложенных «внахлест» друг на друга, консолидацию проводили путем последовательной сварки 4 образцов, при этом нижний образец приваривался к подложке. Статическая нагрузка при УЗС составляла 4,5 и 6,0 кН. Для сравнения прочности сварного соединения УМЗ никеля с прочностью соединений КЗ никеля, проводилась также УЗС листов в исходном КЗ состоянии, имеющих схожие размеры с УМЗ образцами, по тем же режимам.

## Исследование микроструктуры, проведение механических испытаний

Исходная структура УМЗ никеля, изученная EBSD анализом, в поперечном сечении имеет вытянутую форму зерен (рисунок 1), что соответствует схеме деформации образцов. Средний размер зерен составляет около 200 нм по короткой оси и 1,5 мкм по длинной.



(a)



(б)

Рис. 1. Исходная структура УМЗ никеля после КВД в поперечном сечении, исследованная с помощью EBSD анализа: а) карта ОПФ; б) распределение границ зерен по разориентациям

Значения прочности сварных соединений представлены в таблице 1. Результаты представлены для КЗ и УМЗ образцов, сваренных при статических нагрузках 4,5 и 6 кН. Видно, что при всех режимах соединения УМЗ никеля значительно прочнее, чем соединения КЗ никеля. При этом разброс значений также больше для образцов в УМЗ состоянии. Это связано с тем, что разрыв образцов происходит неодинаково. Например, разрыв образца №3, полученного сваркой УМЗ никеля при статической нагрузке 6 кН, происходит не по области шва, а вокруг него.

Таблица 1 - Значения прочности сварных соединений КЗ и УМЗ никеля, полученных УЗС при статических нагрузках 4,5 и 6 кН

Номер образца	КЗ P=4,5 кН	КЗ P=6 кН	УМЗ P=4,5 кН	УМЗ P=6 кН
1	74,0	70,2	98,1	81,2
2	62,7	66,4	91,6	98,3
3	63,3	71,6	89,5	111,1
Среднее значение	66,7	69,4	93,1	96,9

Структура консолидированных образцов УМЗ никеля, полученных УЗС с нагрузкой 4,5 и 6 кН, представлена на рисунке 2. И в том, и в другом образце прослеживаются некоторые сварные швы на малом увеличении – нижний шов, соединяющий нижний УМЗ образец с КЗ подложкой и верхний шов. На более крупном увеличении наблюдается характер сварного соединения: после УЗС с нагрузкой 4,5 кН швы имеют волнообразную форму, как и в случае соединений КЗ образцов. После УЗС с нагрузкой 6 кН в некоторых участках сварных швов наблюдаются также «вихри» с перемешиванием слоев.

Показано, что как для самих слоев никеля, так и для их соединений характерны высокие значения микротвердости (более 3000 МПа), причем в области сварных швов эти значения несколько выше. Этот факт согласуется с микроструктурными исследованиями. Значения микротвердости в слоях соответствуют микротвердости никеля при размерах зерна около 1 μm, а в сварных швах эти значения чуть ниже значений, соответствующих УМЗ структуре с размером зерна 200-300 нм, за счет наличия в соединениях микропор.

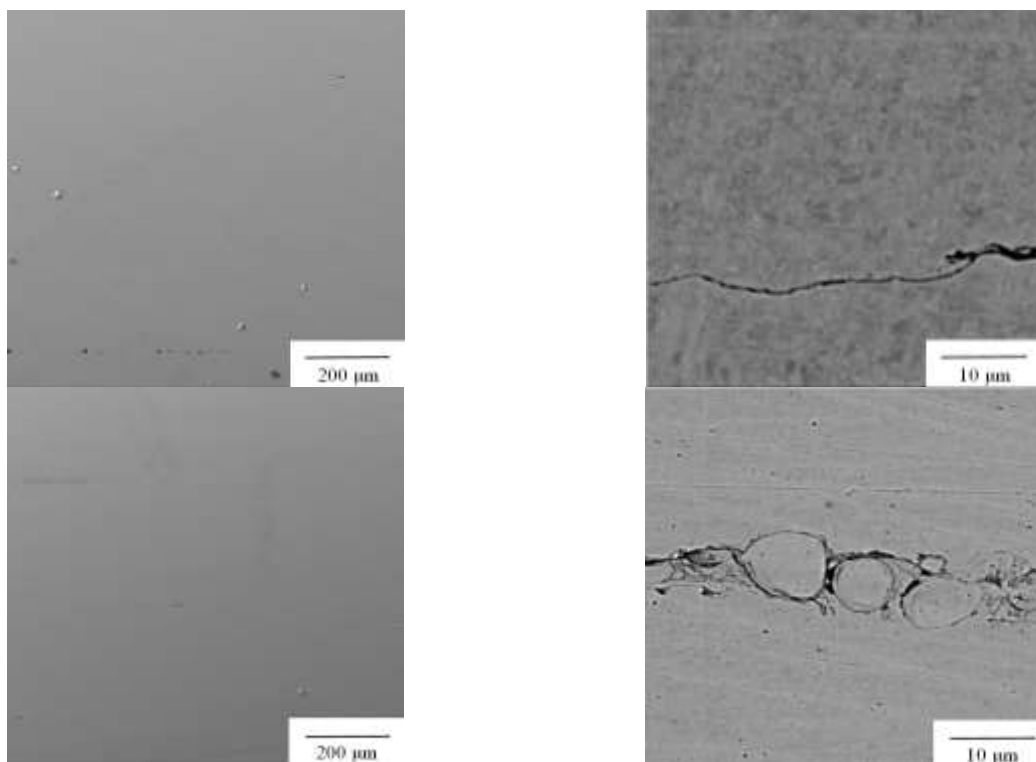


Рис. 2. Структура сварных соединений консолидированных образцов УМЗ никеля, полученного УЗС со статической нагрузкой 4,5 и 6,0 кН (РЭМ)

### Заключение

Среднее значение прочности при сварке УМЗ никеля достигает значения прочности на срез до 97 МПа, что примерно на 35% выше, чем прочность на срез образцов, сваренных из КЗ никеля при тех же условиях. В области соединения в результате УЗС имеет место рост зерен в материале до размеров 4-5 мкм, при этом УМЗ структура сохраняется вблизи сварных соединений. При сварке УМЗ образцов микротвердость в разных слоях примерно одинакова и составляет величину около 3000 МПа, а вблизи швов на 200 МПа выше. В целом, микротвердость консолидированного из УМЗ листов материала оказалась примерно на 400-500 МПа выше, чем у консолидированного из КЗ никеля образца.

### Литература

1. Graff K. Ultrasonic metal welding, in: *New Developments in Advanced Welding*, N. Ahmed, Editor. 2005, Woodhead: Cambridge. p. 241-269.
2. Мицкевич А.М. Ультразвуковая сварка металлов. - В кн.: *Физические основы ультразвуковой технологии*. М., Наука, 1970.
3. White D. Ultrasonic Object Consolidation. US Patent # 6519500, 23 March 2000.
4. Matheny M.P., Graff K.F. Ultrasonic welding of metals. In: *Power Ultrasonics. Applications of High-Intensity Ultrasound*. J.A. Gallego-Juarez, K.F. Graff, eds. Woodhead Publishing, 2015. p. 259-293.

# ВЛИЯНИЕ Fe, Ni И Co НА МИКРОСТРУКТУРУ И ПОКАЗАТЕЛИ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

**М.Н. Ситкина, А.Д. Котов, А.В. Михайловская, А.О. Мослех**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва  
sitkina.m@misis.ru*

**Аннотация.** Определена оптимальная скорость сверхпластической деформации  $1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (при температуре 700 °С) сплавов системы Ti-Al-Mo-V с добавками  $\beta$ -стабилизаторов, которая обеспечивает относительные удлинения более 900 %. Дополнительное легирование Fe, Ni и Co позволяет снизить температуру, при которой наблюдается равное соотношение  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, а также температуру  $\beta$ -трансуса, по сравнению с классическим сплавом ВТ14.

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

## Введение

На сегодняшний день сверхпластическая формовка (СПФ) двухфазных титановых сплавов занимает особое место в промышленности, в связи с рядом преимуществ перед другими методами обработки металлов давлением [1]. Формовка в режиме сверхпластичности позволяет получать тонкостенные изделия сложной геометрической формы с максимальным коэффициентом использования металла [2-4]. В то же время развитие и внедрение СПФ титановых сплавов в массовое производство ограничено высокими температурами сверхпластической деформации (более 800-900 °С). Снижение температурного интервала сверхпластичности титановых сплавов является актуальной научной и практической задачей. Температура сверхпластической деформации и температура  $\beta$ -трансуса определяются двумя факторами: средним размером зерна сплава и концентрацией легирующих элементов, стабилизирующих  $\beta$ -фазу в титане [5].

Целью данной работы является формирование мелкозернистой дуплексной структуры титановых сплавов, обеспечивающей возможность реализовывать эффект сверхпластичности в условиях пониженных температур. В качестве объектов исследования были выбраны составы сплавов на базе стандартного сплава ВТ14 (Ti-Al-Mo-V) с добавками бора и  $\beta$ -стабилизаторов: Fe, Ni, Co.

## Объекты исследования и методика их получения

Составы исследуемых сплавов представлены в таблице. Сплавы 2-7 содержат элементы, ускоряющие диффузию в  $\beta$ -титане (Fe, Ni, Co) [6], и бор (до 0,1 %), позволяющий формировать мелкозернистую структуру за счет образования боридов титана [7].

Таблица – Химический состав исследуемых титановых сплавов

№ сплава масс. %	Al	Mo	V	Fe	Ni	Co	B	Ti
1	4	3	1	-	-	-	-	ост.
2	4	3	1	1	-	-	0,1	ост.
3	4	3	1	-	1	-	0,1	ост.
4	4	3	1	1	1	-	0,1	ост.
5	4	3	1	2	-	-	0,1	ост.
6	4	3	1	-	2	-	0,1	ост.
7	4	3	1	-	-	2	0,1	ост.

Плавку исследуемых сплавов проводили в вакуумной печи. Полученные сплавы разливали в медную водоохлаждаемую изложницу. Слитки подвергали термомеханической обработке, режим которой был выбран с учетом температуры  $\beta$ -трансуса и включал в себя гомогенизацию при температуре 800 °С и закалку в воде от температуры 950 °С. Далее проводили горячую прокатку при температуре существования двухфазной ( $\alpha + \beta$ )-области до конечной толщины – 1 мм, в результате которой в сплавах сформировалась схожая мелкозернистая структура со средним размером зерен  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз  $1,1 \pm 0,1$  мкм.

Для проведения испытаний на сверхпластичность были использованы стандартные образцы с параметрами рабочей части 1 x 6 x 14 мм. Перед проведением испытаний на растяжение образцы нагревали до температуры сверхпластической деформации в печи в атмосфере аргона и выдерживали в течение 30 минут.

### Определение параметров сверхпластической деформации

Методика определения оптимальной скорости и температуры сверхпластической деформации исследуемых сплавов приведена далее. Известно, что наилучшие показатели сверхпластичности достигаются в интервале температур, в котором соотношение объемных долей  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз близко к 50:50 %. Учитывая это условие, при помощи термодинамических расчетов в программе «Thermo-Calc» и метода последовательных отжигов в интервале температур от 700 до 900 °С, была выбрана оптимальная температура сверхпластической деформации – 700 °С. В то время как для классического сплава VT14 (сплав 1) величина температуры двухфазной области значительно выше и составляет 875 °С. Оптимум скорости сверхпластической деформации, соответствующий максимальному значению показателя скоростной чувствительности  $m$ , был определен с помощью испытаний с пошаговым понижением скорости и составил  $1 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

Результаты испытаний на растяжение представлены на рисунке. Исследуемые сплавы с добавками  $\beta$ -стабилизаторов показали максимальные относительные удлинения (до 1000 %) в процессе сверхпластической деформации со скоростью  $1 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  при температуре 700 °С. Сплавы с содержанием 1 % Fe и Ni (сплавы 2-3) демонстрировали удлинения до 650 %. Увеличение концентрации Fe, Ni, Co (сплавы 5-7) до 2 % позволило получить более высокие удлинения до 1000 % и снизить напряжения течения более чем на 20 МПа в процессе деформации. Стоит отметить, что сверхпластическая деформация сплава без дополнительного легирования (1) в таких же условиях сопровождается сильным ростом напряжения до 80 МПа, при этом разрушение образца происходит при 420 %.

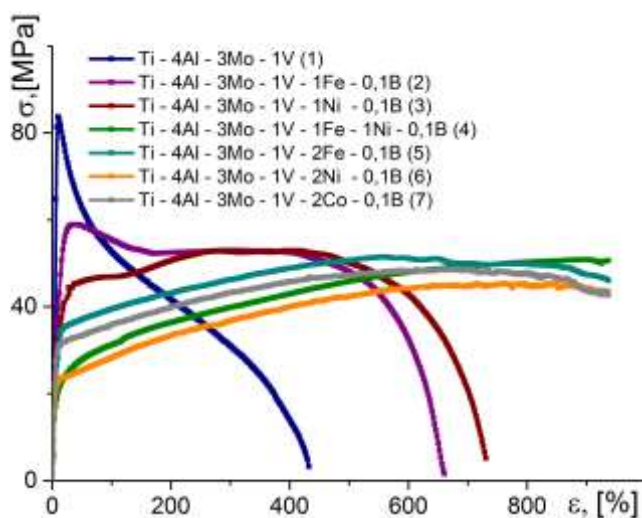


Рис. – Кривые деформации сплавов 1-7 после растяжения температуре 700 °С со скоростью  $1 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$

## Заключение

Таким образом, легирование сплава Ti-4Al-3Mo-1V элементами, стабилизирующими  $\beta$ -область, позволило снизить температуру двухфазной области, и, соответственно, температуру сверхпластической деформации на 175 °С. Легирующие элементы Fe, Ni и Co имеют высокий коэффициент диффузии в титане и тем самым снижают температуру  $\beta$ -трансуса и температуру области равенства  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз.

Сплавы 2-7 показали высокие относительные удлинения более 900 % при растяжении со скоростью  $1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при температуре 700 °С. При этом сверхпластическая деформация легированных сплавов сопровождается низкими по сравнению с VT14 напряжениями течения.

## Литература

1. M. Jackson. Superplastic Forming of Advanced Metallic Materials. Woodhead Publishing Limited. 2011.
2. T. G. Nieh. Superplasticity in metals and ceramics. Cambridge University Press. 1997.
3. R.R. Boyer. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. Mater. Sci. Eng., 1996. 103–114 p.
4. C. S. Lee, S. B. Lee, J. S. Kim, Y. W. Chang. // International Journal of Mechanical Sciences. 2000. № 8. P. 1555-1569.
5. E. Alabort, D. Barba, M.R. Shagiev, M.A. Murzinova. // Acta Materialia. 2019. P. 275-287.
6. J. A. Wert, N. E. Paton. // Metall. Trans. 1983. P. 2535-2544.
7. S. Gorsse, D.B. Miracle. // Acta Materialia. 2003. P. 2427–2442.



# ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЛАВЕ VT30 ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В $\beta$ ОБЛАСТИ

М.А. Мурзинова

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

**Аннотация.** Представлены результаты анализа микроструктуры сплава VT30 с содержанием водорода от 0,1 до 25 ат.%, подвернутого деформации на 60% при 770 °С. Показано, что водород, растворенный в  $\beta$  фазе сплава VT30, вызывает ее упрочнение, способствует локализации деформации в приграничных областях и преобразованию субзеренной структуры в мелкозернистую.

## Введение

Сочетание всесторонней изотермическойковки и обратимого водородного легирования является одним из перспективных методов получения ультрамелкозернистой (УМЗ) и нанокристаллической структуры в ( $\alpha+\beta$ ) сплавах титана [1–5]. Положительные эффекты, возникающие при водородной обработке титановых сплавов, объясняются изменениями фазового состава наводороженных сплавов. В сплавах титана, легированных водородом, увеличивается доля «мягкой»  $\beta$  фазы, и возрастает запас технологической пластичности при температурах  $(0,4-0,6)T_{пл}$ , что необходимо для формирования зерен размером менее одного микрометра в объеме заготовок. Однако, в наводороженных сплавах изменяется не только фазовый, но и химический состав  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Это оказывает влияние на формирование мало- и большеугловых границ при деформации в каждой фазе. Влияние водорода на развитие динамической рекристаллизации в  $\alpha$  фазе титановых сплавов рассматривалось в работах [6,7], а в  $\beta$  фазе – практически не исследовалось, что обусловлено нестабильностью высокотемпературной  $\beta$  фазы при охлаждении до комнатной температуры и маскировкой структуры, сформировавшейся при деформации, продуктами фазовых превращений.

В данной работе представлены результаты оценки механических свойств и параметров микроструктуры  $\beta$  сплава титана VT30 с содержанием водорода от 0,1 до 25 ат.% после деформации в однофазной  $\beta$  области.

## Материал и методики

Образцы сплава VT30 (Ti-11,4Mo-4,2Zr-2,8Sn-0,03Fe-0,1O-0,03C-0,002H % вес.,  $T_{пл}=745$  °С)  $\varnothing 7 \times 10$  мм отжигали в вакууме при 850 °С и затем, часть из них, насыщали водородом из газовой фазы от 12 до 25 ат.% (0,25–0,6 % вес.). После выполненной обработки во всех образцах была получена микроструктура со средним условным размером  $\beta$  зерен  $210 \pm 20$  мкм. Образцы с содержанием водорода от 0,1 до 25 ат.% подвергали осадке на 60% ( $\epsilon=0,9$ ) в изотермических условиях при температуре 770 °С ( $0,5 T_{пл}$ ), с начальной скоростью деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и охлаждали в воде.

Микроструктуру деформированных образцов исследовали в центральной области осевого сечения методами оптической (ОМ) и растровой электронной микроскопии в режиме обратно рассеянных электронов (BSE) и с применением ориентационного анализа (EBSD анализа). Разориентировки менее  $2^\circ$  не учитывали, за размер зерен/субзерен принимали эквивалентный диаметр.

## Результаты и обсуждение

Результаты механических испытаний показали, что на всех кривых «истинное напряжение – истинная деформация» присутствует продолжительная стадия установившегося течения. Увеличение содержания растворенного водорода приводит к росту напряжений течения сплава VT30 при деформации в однофазной  $\beta$  области. Связь

между величиной истинного напряжения на установившейся стадии течения  $\sigma$  и концентрацией растворенного водорода  $C_H$  подчиняется квадратичной зависимости:  $\sigma = 0,15C_H^2 + 1,7C_H + 90$  с коэффициентом аппроксимации 0,99. Подобные зависимости были получены и для других титановых сплавов, легированных водородом, и деформированных при температурах существования однофазного  $\beta$  твердого раствора [8].

Типичные изображения микроструктуры деформированных образцов сплава VT30 с содержанием водорода 0,1 и 18 ат.% представлены на рисунке 1. Из сравнения ОМ изображений (рис.1, а и г) следует, что как в базовом сплаве (не легированном водородом), так и в наводороженном, структурные изменения развиваются преимущественно в приграничных областях  $\beta$  зерен, вытянутых по направлению течения металла. На BSE изображениях (рис.1, б и д) в приграничных областях наблюдаются фрагменты, отличающиеся контрастом изображения, размер которых уменьшается с увеличением содержания водорода, растворенного в  $\beta$  фазе. EBSD анализ показал, что в базовом сплаве вблизи границ зерен формируется развитая субзеренная структура, доля мелких равноосных кристаллов крайне мала (рис.1 в). Во всех наводороженных образцах в приграничных областях наблюдается оторочка из рекристаллизованных зерен (рис.1 е), к которой примыкает сетка субграниц.

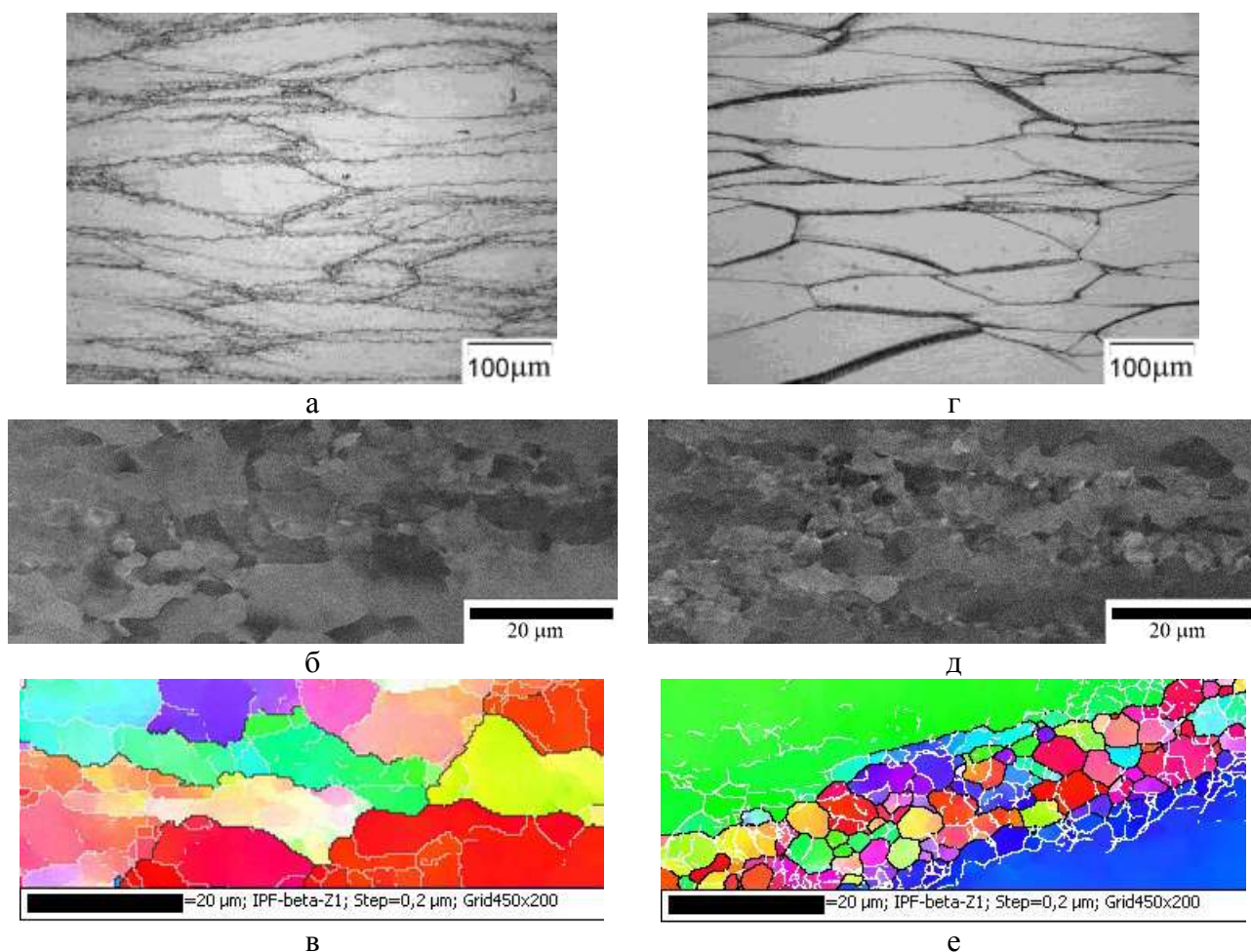


Рис. 1 Микроструктура деформированных образцов сплава VT30 с содержанием водорода 0,1 ат.% (а,б,в) и 18 ат.% (г,д,е); ОМ изображения (а,г); BSE изображения (б,д), ориентационные карты (в,е).

Количественные оценки параметров микроструктуры, полученные в результате EBSD анализа приграничных областей, показали, что размеры субзерен, окруженных границами с разориентировкой  $5 < \theta < 15^\circ$  и рекристаллизованных зерен ( $\theta > 15^\circ$ ), различаются не более чем

на 20%, что подтверждает гипотезу о преобладании процессов непрерывной динамической рекристаллизации в  $\beta$  фазе титановых сплавов [9]. Изменение содержания водорода в сплаве не оказало существенного влияния на размер рекристаллизованных зерен, который составил около 3 и 2 мкм в сплаве VT30 с содержанием водорода 12 и 25 ат.%, соответственно. Увеличение содержания водорода в сплаве от исходного до 25 ат.% привело к росту средневзвешенной разориентировки малоугловых границ от 4 до 7°, и большеугловых границ – от 25 до 37°, при этом более чем в два раза возросла и доля большеугловых границ зерен.

### Заключение

Водород, растворенный в  $\beta$  фазе сплава VT30, вызывает ее упрочнение, способствует локализации деформации в приграничных областях и преобразованию субзеренной структуры в мелкозернистую.

### Литература

1. W.R. Kerr // Metallurgical and materials transactions A. 1981. A16. P. 1077–1088.
2. F.H. (Sam) Froes, O.N. Senkov, J.I. Qazi // International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials XI. Editors: T.S. Srivatsan and R.A. Varin. ASM International, Materials Park, OH. 2003. P. 295–305.
3. H. Yoshimura // Intern. J. Hydrogen Energy. 1997. V. 22. No. 213. P. 145–150.
4. M.A. Murzinova, G.A. Salishchev, D.D. Afonichev // Intern. J. Hydrogen Energy. 2002. V. 27, No. 7-8. P. 775–782.
5. M. Murzinova, G. Salishchev // Materials Science Forum. 2008. Vols. 584-586. P. 86-91.
6. M.A. Murzinova, G.A. Salishchev, D.D. Afonichev // Materials Science Forum. 2004. V. 467–470. P. 1223–1228.
7. M.A. Murzinova // Письма о материалах. 2014. Том 4. Выпуск 4. С. 214–217.
8. O.N. Senkov, J.J. Jonas // Metallurgical and materials transactions A. 1996. V. 27A. P. 1303–1312.
9. O.A. Кайбышев, P.M. Галеев, Г.А. Салищев // Физика металлов и металловедение. 1984. Том 57. Вып. 4. С. 788–794.

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО КРУЧЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ М1

**И.С. Кодиров, Г.Н. Алешин, А.Г. Рааб**

<sup>1</sup>*Институт физики перспективных материалов при УГАТУ, Уфа, Россия*  
ilyas-kodirov@mail.ru

**Аннотация.** В данной работе было исследовано влияние скорости кручения подвижного захвата микроструктуру и механические свойства меди М1. Изучение микроструктуры было проведено методами просвечивающей электронной микроскопии в центральной области и на периферии полученного прутка. Механические свойства оценивались методом измерения микротвердости.

## **Введение**

В последнее время всё более очевидным становится тот факт, что традиционные виды термомеханической обработки разработаны настолько полно, что невозможно ожидать значительного улучшения свойств получаемых заготовок [1]. Использование новых методов пластической деформации является одним из наиболее перспективных направлений в создании материалов с улучшенным комплексом механических свойств. При различных схемах комбинированной обработки реализуются процессы, позволяющие повысить эксплуатационные свойства материалов путем целенаправленного изменения их структуры и тонкого строения [2].

Исследования показали, что использование простого сдвига в различных схемах деформации позволяет реализовать особое состояние интенсифицированного движения дефектов, что в свою очередь ведет к формированию равноосного мелкого зерна, с малым количеством дефектов в его теле, в микроструктуре обработанного материала. Одним из перспективных методов ОМД для получения такого состояния в металлических заготовках является метод свободного кручения. Данный метод обеспечивает существенную немонокотность и одновременно высокое значение накопленной степени деформации сдвига в металле, что приводит к эволюции дислокационной структуры, активизации новых систем скольжения, разориентации микрообъемов в пределах одного зерна и перестройке сформированных фрагментов в ультрамелкие зерна с неравновесными высокоугловыми границами [1,3].

## **Материал и методики исследования**

Исследования проводились на прутках с длиной 250 мм и диаметром 10 мм. Деформация осуществлялась при следующих скоростях вращения захвата – 12,5, 20 и 40 об/мин до разрушения прутков. После деформационной обработки были вырезаны образцы под углом 15° к оси прутка. Микроструктурные исследования были проведены в центре и периферии косых заготовок методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM JEOL 2100) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Механические свойства были оценены методом измерения микротвердости (Buehler Micromet 5101) при нагрузке 100 г. и длительностью выдержки 10 с.

## **Результаты исследования**

Ниже приведены диаграммы (рис.1), показывающие влияние деформационной обработки при различных скоростях и температурах на микротвердость. Можно сделать вывод о том, увеличение скорости вращения захвата токарного станка, приводит к увеличению значения микротвердости при комнатной температуре. В исходном состоянии среднее значение микротвердости составило  $(102 \pm 7)$  HV. Деформация приводит к увеличению данного параметра до  $(120 \pm 6)$ ,  $(109 \pm 9)$  и  $(123 \pm 9)$  при скоростях вращения захвата 12,5, 20 и 40 об/мин соответственно.

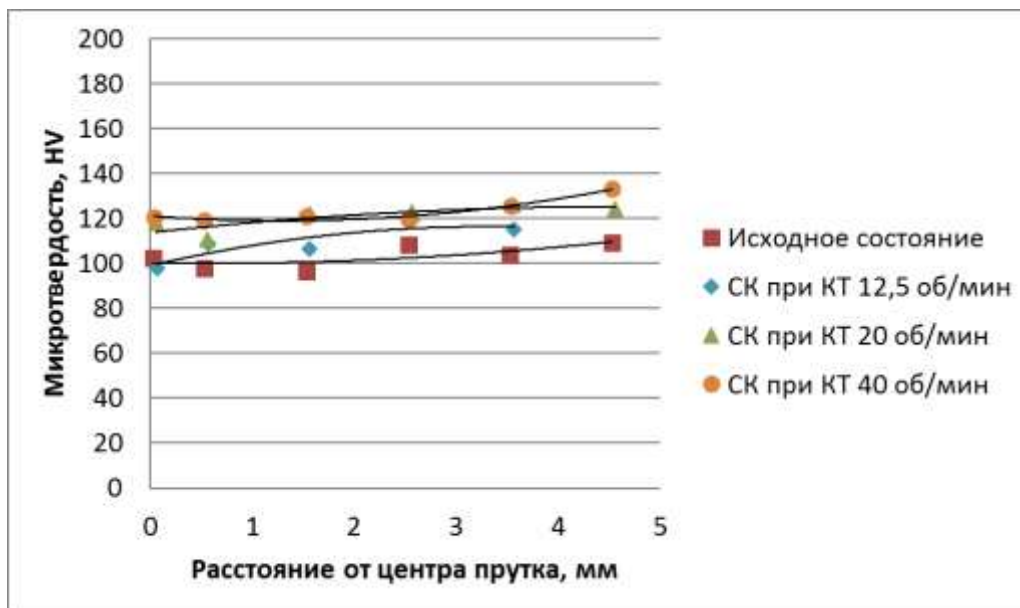


Рис. 1. Результаты измерения микротвердости

Исследования на ПЭМ показали, что в центральной зоне образца, после обработки со скоростью  $\omega=12,5$  об/мин, дислокационная субструктура представляет из себя слаборазориентированную ячеистую с толщиной фрагментов порядка 300 нм. Повышение скорости деформации (рис. 19) привело к утончению фрагментов до 200 нм и к дальнейшему набору разориентировки между фрагментами. В периферийной области после свободного кручения при  $\omega=12,5$  об/мин при КТ дислокационная субструктура имеет вид разориентированной ячеистой с частичной фрагментацией с размером ячеек 300-600 нм и толщиной фрагментов 200 нм. Увеличение скорости деформации до  $\omega=40$  об/мин привело к дальнейшему измельчению структурных элементов – ячеек до 250 нм и толщины фрагментов до 150 нм.

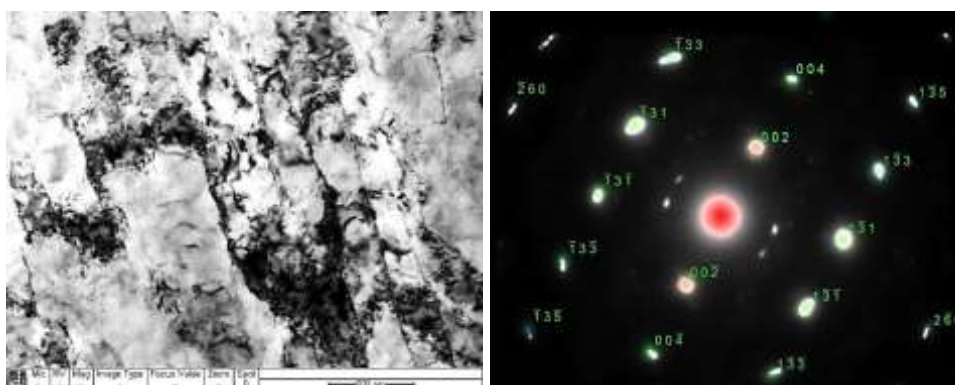


Рисунок 2 – Микроструктура после обработки: а – светлое поле, б – электронограмма с соответствующего участка (ось зоны 310).  $\omega=12,5$  об/мин при КТ, центр

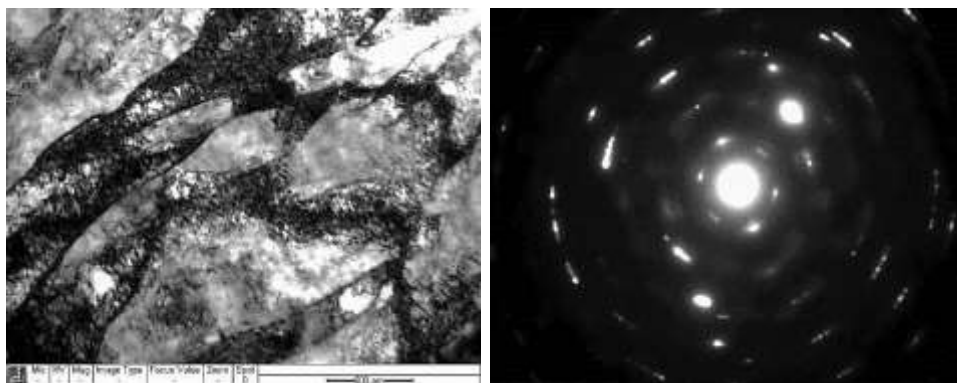


Рисунок 3 – Микроструктура после обработки: а – светлое поле,  
 б – электронограмма с соответствующего участка.  
 $\omega=12,5$  об/мин при КТ, периферия

### Выводы

Было установлено, что деформация методом свободного кручения и дальнейшее увеличение скорости вращения подвижного захвата приводит к увеличению среднего значения микротвердости от 102 до 123 НВ.

При увеличении скорости вращения захвата происходит измельчение структурных элементов как на периферии (с 600 нм до 250 нм), так и в центральной области (с 300 до 200 нм) металлических заготовок. Также происходит трансформация дислокационных субструктур от слабоориентированной ячеистой к разориентированной ячеистой.

### Литература

1. В. А. Харитонов, М. Ю. Усанов Анализ способов непрерывного наноструктурирования проволоки // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2015. №1 (42). С. 50-61.
2. Е. Г. Пашинская. Физико-механические основы измельчения структуры при комбинированной пластической деформации. Донецк: изд-во «Вебер» (Донецкое отделение), 2009. 352 с.
3. А.Г. Корчунов, М.В. Чукин, М.А. Полякова, Д.Г. Емалеева // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2011. № 1. С. 43-46.

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПРОМЫШЛЕННОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ20

М.Х. Мухаметрахимов

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

**Аннотация.** В работе показана возможность получения слоистого материала путем твердофазного соединения листовых заготовок из титанового сплава ВТ20 с микрокристаллической структурой. Проведен анализ микроструктуры и проанализировано механическое поведение при ударном нагружении слоистого материала, полученного сваркой давлением. Можно предположить, что такое существенное повышение сопротивления ударному разрушению обусловлено суммарным эффектом от многослойности и кристаллографической текстуры. Выявлено, что значения ударной вязкости Р-образцов более чем в два раза выше Т-образцов. Достигнутый уровень механических свойств слоистого композита сочетается с его высокой величиной плоскостной изотропии.

## Введение

Принцип многослойности широко используется в технике, в том числе для получения слоистых материалов. Перспективным методом изготовления слоистых материалов из проката титановых сплавов является сварка давлением в условиях сверхпластичности. В работах [1, 2] на примере титанового сплава ВТ6 показано, что слоистый материал обладает более высоким сопротивлением к ударному разрушению по сравнению с монолитным. Высокопрочные титановые сплавы типа ВТ20 занимают важное место среди конструкционных материалов, применяемых для изготовления элементов двигателя и планера самолетов. В представленной работе исследовано поведение при ударном нагружении слоистого материала из промышленного титанового сплава ВТ20.

Для изучения поведения многослойной конструкции при ударных нагрузках удобно использовать образцы слоистого материала, полученного с помощью СД из листовых заготовок. В зависимости от ориентации поверхности соединения к направлению ударной нагрузки в образце из слоистого материала выделяют 2 основных положения: линия надреза параллельна поверхности раздела слоев и линия надреза перпендикулярна поверхности раздела слоев [3].

Цель работы – получение слоистого материала из листовых заготовок из титанового сплава ВТ20 с микрокристаллической структурой и изучение его механических свойств и микроструктуры.

## Материал и методика исследования

В качестве объекта исследования был выбран широко используемый в различных областях машиностроения двухфазный титановый сплав ВТ20 стандартного химического состава в виде листов со средним размером зерен  $\alpha$ -фазы 2–3 мкм (рис. 1, а).

Слоистый материал получали в виде плит размерами 220×105 мм<sup>2</sup>, состоящих из тринадцати листовых заготовок толщиной 0,8 мм. Сварку давлением пакета заготовок осуществляли в электрической печи ОКБ–8086 при температуре 950 °С, используя специальную штамповую оснастку, методика описана в [4]. Нагрев, выдержку под давлением и охлаждение осуществляли в вакууме 2×10<sup>-3</sup> Па.

Металлографические и фрактографические исследования проводили на растровом электронном микроскопе «TESCAN MIRA3 LMU».

Для проведения механических испытаний на ударный изгиб из слоистого материала вырезали стандартные образцы с размерами 10×10×55 мм<sup>3</sup> по ГОСТ 9454-84. Образцы отличались расположением линии U-образного надреза относительно поверхностей соединения (рис. 2). В Р-образцах с «разветвляющимся» трещину расположением поверхностей соединения линия надреза располагалась перпендикулярно этим поверхностям

соединения (рис. 2, а), в Т–образцах с «тормозящим» трещину расположением поверхностей соединения линия надреза располагалась параллельно (рис. 2, б).

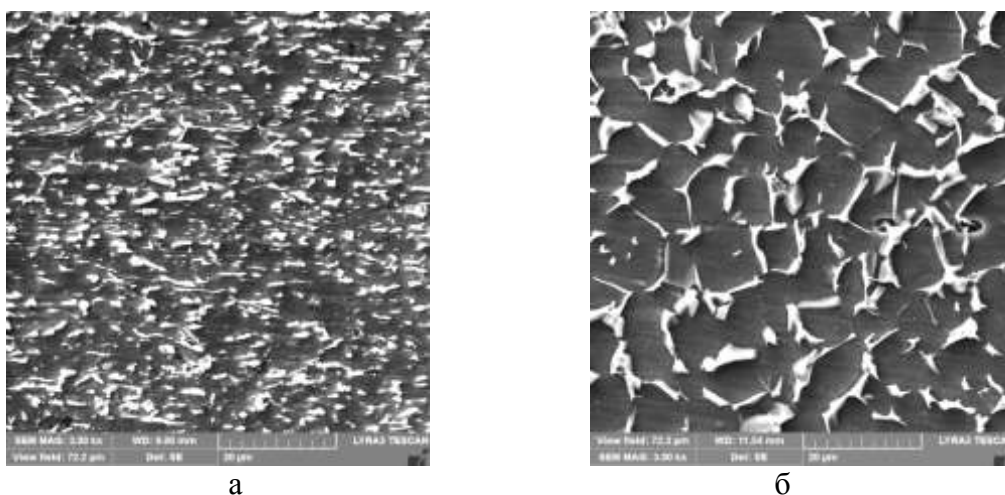


Рис. 1. Микроструктура исследуемого сплава BT20 до (а) и после сварки (б)

Испытание на ударный изгиб проводили при комнатной температуре на маятниковом копре марки Schenck Trebel RPSW 150/300.

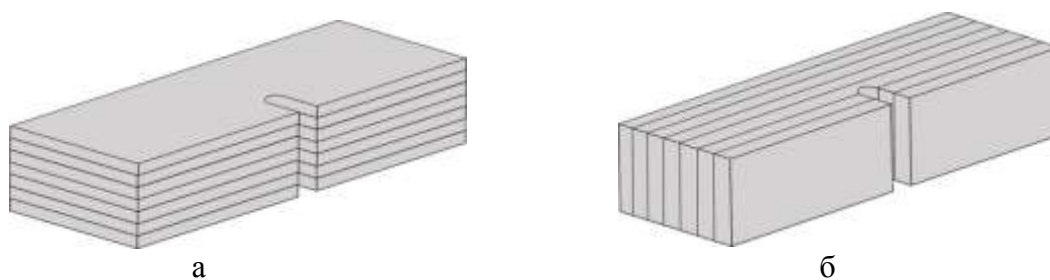


Рис. 2. Образцы для испытаний на ударный изгиб: Р–образец (а) и Т–образец (б)

### Результаты и их обсуждение

Металлографический анализ образцов показал образование твердофазного соединения между листами, граница которого практически не выявляется из-за отсутствия характерных дефектов сварки. При больших увеличениях были обнаружены единичные поры малой плотности размером менее 1 мкм (рис. 1, б).

Величина ударной вязкости слоистых образцов отличается и зависит от расположения поверхности ТФС относительно распространяющейся трещины (рис. 3, а).

Выявлено, что значения ударной вязкости Р–образцов ( $KCU = 1,45 \text{ МДж/м}^2$ ) более чем в два раза выше Т–образцов ( $KCU = 0,6 \text{ МДж/м}^2$ ). При этом ударная вязкость монолитной плиты из сплава BT20 по ГОСТ 23755-79, как правило, составляет  $0,3 \text{ МДж/м}^2$ . Можно предположить, что такое существенное повышение сопротивления ударному разрушению обусловлено суммарным эффектом от многослойности и кристаллографической текстуры. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели ударной вязкости

№	Слоистый материал	KCU, Дж/м <sup>2</sup>
1	Т	0,60
2	Р	1,45



Фрактографические исследования показали, что образцы разрушаются с образованием вязкого излома ямочного строения (рис. 3). Периодичный характер излома более четко выражен в Т-образцах, чем в Р-образцах. Видимо, это связано с тем, что в Т-образцах трещине необходимо преодолевать слои с разной структурой последовательно, в отличие от Р-образцов, в которых трещина распространяется одновременно через все слои (рис. 3, а). На поверхности разрушения Т-образцов при переходе из слоя в слой видны неглубокие трещины расслоения (рис. 3, б).

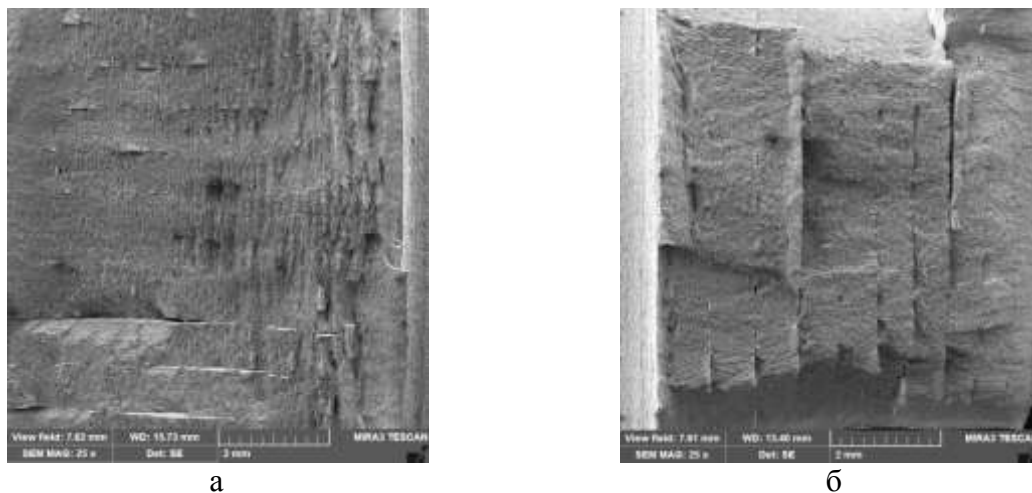


Рис. 3. Фрактограммы поверхности разрушения сплава BT20 после механических испытаний на ударный изгиб: Р-образец (а) и Т-образец (б)

Полученные результаты могут быть использованы при разработке и изготовлении многослойных конструкций методом СПФ/СД, которые могут подвергаться ударным нагрузкам в процессе эксплуатации.

### Выводы

Исследованы микроструктура и механические свойства образца слоистого материала, полученного путем твердофазного соединения листовых заготовок из титанового сплава BT20 с микрокристаллической структурой.

Ударная вязкость слоистого материала, полученного сваркой давлением титановых заготовок, зависит от расположения поверхностей ТФС относительно распространяющейся трещины.

Наибольшее сопротивление разрушению слоистый материал проявляет при распространении трещины одновременно через все слои, а наименьшее – при распространении трещины вдоль поверхности твердофазного соединения.

### Литература

1. А.А. Ганеева, А.А. Круглов, Р.Я. Лутфуллин. Layered material manufactured from titanium alloy Ti-6Al-4V // Rev. Adv. Mater. Sci. 2010. Vol. 25. P. 136–141.
2. А.А. Ганеева, А.А. Круглов, Р.Я. Лутфуллин. Свойства слоистого композиционного материала и перспективы его использования // Деформация и разрушение материалов, 2011. № 7. С. 38–40.
3. Р.В. Херцберг. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов. М.: Металлургия, 1989. 576 с.
4. А.А. Ганеева, А.А. Круглов, Р.Я. Лутфуллин. Разрушение слоистого материала с различным расположением поверхностей соединения // Перспективные материалы, 2011. № 12. С. 92–96.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИТЫХ И МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВОВ Al-(2.5,4)%Mg-(Sc+Zr = 0.32%)

**Я.С. Шадрин, А.В. Нохрин, В.И. Копылов, А.А. Бобров, В.Н. Чувильдеев**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*  
janashadr@gmail.com

**Аннотация.** Изучена термическая стабильность механических свойств и удельного электросопротивления литых и мелкозернистых сплавов Al-(2.5, 4.0)%Mg-Sc-Zr с суммарным содержанием скандия и циркония Sc + Zr = 0.32 вес.%. Изучены механизмы рекристаллизации и распада твердого раствора в сплавах с различным содержанием скандия и циркония.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-13-00306.

## Введение

Благодаря уникальному сочетанию высокой прочности, свариваемости и коррозионной стойкости Al-Mg-Sc сплавы применяются в специальном машиностроении и аэрокосмической технике. Высокие характеристики сплавов Al-Mg-Sc обеспечиваются, в первую очередь, за счет выделения наночастиц  $Al_3Sc$ , которые обеспечивают повышение прочности и стабильность структуры алюминия при повышенных температурах. Возможность применения сплавов Al-Mg-Sc в гражданском машиностроении, в первую очередь в авиа- и судостроении, нефтехимической промышленности, автомобильной и железнодорожной отраслях, сдерживается высокой ценой алюминий-скандиевой лигатуры. Замена дорогостоящего скандия на более дешевые легирующие элементы позволит существенно расширить рынок алюминиевых сплавов, внедрение которых позволяет снизить вес конструкции.

Одними из наиболее перспективных «заменителей» скандия в сплавах Al-Mg-Sc является цирконий, обеспечивающий выделение частиц  $Al_3Zr$ , также имеющих высокую термическую стабильность. Недавние исследования показали, что в сплавах Al-Mg-Sc-Zr могут выделяться частицы со структурой «ядро  $Al_3Sc$  – оболочка  $Al_3Zr$ » с очень низкой скоростью роста, что является весьма желательным результатом при решении задачи обеспечения высокой термической стабильности мелкозернистой структуры в алюминиевых сплавах. Целью работы является изучение механизмов распада твердого раствора в литых и мелкозернистых сплавах Al-Mg-Sc-Zr с различным содержанием магния, скандия и циркония.

## Материалы и методика эксперимента

В качестве объекта исследования выступали сплавы Al-(2.5, 4, 6%)Mg-Sc-Zr с суммарным содержанием Sc+Zr = 0.32%. Содержание скандия варьировали от 0.10% до 0.22% с интервалом в 0.02%, пропорционально изменяя концентрацию циркония в сплаве. Образцы размером 22×22×200 мм получали методом индукционного литья, с помощью литейной машины INDUTHERM VTC-200 (материал изложницы – медь, материал тигля – оксид циркония, среда в плавильной камере - аргон). Микроструктурная (МК) структура формировалась методом РКУП с помощью гидравлического пресса Ficer HF400L при температуре 225 °С, число циклов РКУП – N=4.

## Экспериментальные результаты

В исходном состоянии литые сплавы характеризуются однородной крупнозернистой макроструктурой, в которой размер зерен и дендритов зависит от соотношения скандия и циркония. В сплавах с повышенным содержанием скандия или циркония формировалась однородная зернистая структура со средним размером зерен ~30-50 мкм. В структуре сплавов

с промежуточным содержанием скандия и циркония формировалась неоднородная структура столбчатых кристаллов. В структуре сплавов присутствуют единичные субмикронные частицы  $Al_3(Sc,Zr)$ , образовавшиеся в процессе кристаллизации сплавов. После РКУП средний размер зерна в сплавах составляет  $\sim 0.5$  мкм. Наибольшая объемная доля частиц присутствует в сплавах с промежуточной концентрацией скандия и циркония. Средний размер и объемная доля первичных частиц  $Al_3Zr$  после РКУП не изменяются.



Рис. 1. Макроструктура литых сплавов Al-2.5Mg с содержанием 0.1Sc+0.22Zr (а), 0.12Sc+0.20Zr (б), 0.14Sc+0.18Zr (в) и 0.2Sc+0.12Zr (г)

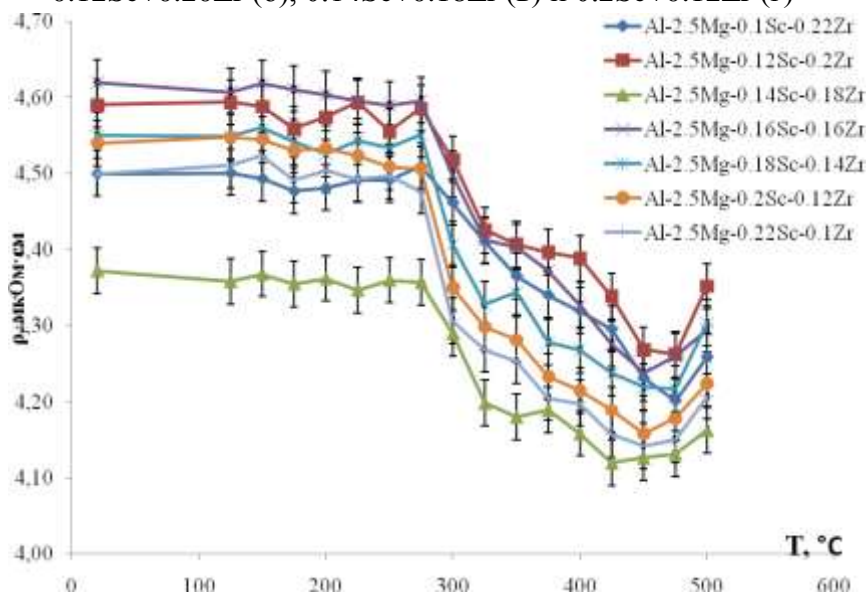


Рис. 2. Зависимость УЭС литых сплавов Al-2.5Mg-Sc-Zr от температуры отжига

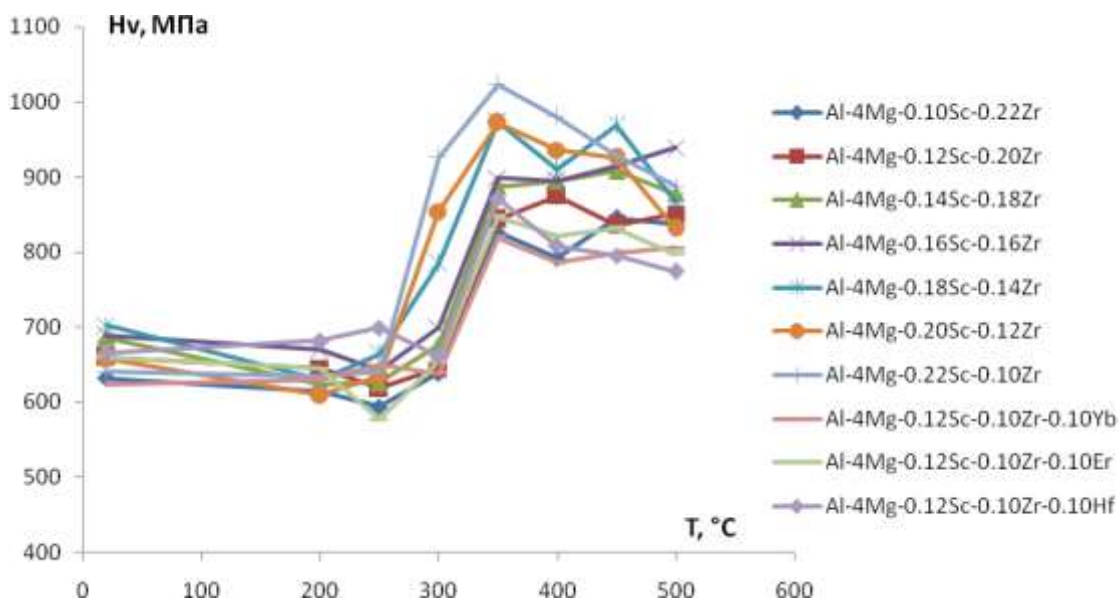


Рис. 3. Зависимость микротвердости литых сплавов Al-4Mg-Sc-Zr от температуры отжига

Анализ механизмов распада твердого раствора проводился с использованием уравнения Джонсона - Мела - Авраами – Колмогорова. Для этого зависимости УЭС от времени изотермического отжига перестраивались в зависимости объемной доли выделяющихся частиц  $f_v$  в координатах  $\ln[\ln(1-f_v/f_{v0})]-\ln t$ . Угол наклона зависимостей  $\ln[\ln(1-f_v/f_{v0})]-\ln t$  определял коэффициент интенсивности распада  $n$ , величина которого зависит от механизма распада твердого раствора.

Проведенные исследования показали, что процесс распада твердого раствора в литых сплавах имеет двухстадийный характер, обусловленный неравновесным распределением частиц  $Al_3Sc$  и  $Al_3Zr$  в структуре литых сплавов. Сначала, при более низких температурах отжига, выделяются частицы  $Al_3Sc$ , которые преимущественно располагаются на границах зерен / дендритов, а затем, при более высоких температурах отжига или больших временах старения наблюдается выделение частиц  $Al_3Sc$  в объеме кристаллической решетки. Показано, что в сплавах с повышенным содержанием скандия процесс выделения частиц  $Al_3Sc$  может протекать по механизму прерывистого распада.

Зависимость объемной доли частиц  $Al_3(Sc,Zr)$  от времени отжига мелкозернистых сплавов может быть описана с помощью уравнения Джонсона – Мела – Авраами – Колмогорова. Установлено, что энергия активации процесса выделения частиц близка к энергии активации диффузии по ядрам решеточных дислокаций и границам зерен, зависит от содержания скандия и циркония. Показано, что в области низких температур и/или малых времен отжига выделение частиц происходит преимущественно на границах зерен, а в области высоких температур и/или больших времен отжига – на ядрах решеточных дислокаций.

### Заключение

При отжиге литых сплавов Al-2.5Mg-Sc-Zr процесс распада твердого раствора имеет многостадийный характер:

- выделение частиц  $Al_3Sc$  в кристаллической решетке алюминия при «низких» температурах ( $T < 250-275$  °C);
- выделение частиц  $Al_3Zr$  на ядрах решеточных дислокаций при «высоких» температурах ( $T \geq 275$  °C).

Факторами, способствующими двухстадийному распаду твердого раствора, являются:

- различия в коэффициентах распределения скандия и циркония.
- сильное измельчение зеренной структуры литого алюминия при его легировании магнием, скандием и цирконием.

2. Наблюдаемые аномалии в температурных зависимостях электросопротивления при высоких температурах обусловлены растворением ранее выпавших частиц  $Al_3Sc$ .

3. В мелкозернистых сплавах, в области низких температур, выделение частиц происходит, преимущественно, на границах зерен, а при повышенных температурах – на ядрах решеточных дислокаций.

# ВЛИЯНИЕ НАДРЕЗА НА ЗАРОЖДЕНИЕ ТРЕЩИНЫ УСТАЛОСТИ В СОЕДИНЕНИИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННОМ ЛИНЕЙНОЙ СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ

Р.М. Кашаев, М.И. Нагимов

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

**Аннотация.** Проведены циклические испытания соединений титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных линейной сваркой трением (ЛСТ) до момента зарождения макроскопической трещины. Результаты испытаний образцов с острым надрезом показали, что на сопротивление зарождению трещины влияет: 1) ориентация надреза относительно направления вибрации подвижной детали при ЛСТ; 2) режимы ЛСТ, а именно частота вибрации. Это влияние связывается с острой текстурой сварного шва.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН.

## Введение

Первым этапом развития усталостной трещины является зарождение микротрещины и переход ее в макротрещину. Относительная доля долговечности, соответствующая этапу образованию трещины может составлять до 90 процентов общей долговечности и может зависеть от материала, уровня напряжения, способа (с градиентом или без градиента напряжений) и вида (мягкое или жесткое) нагружения, коррозионной среды и конфигурации изделия. Поэтому, при оценке долговечности сварных изделий, выполненных линейной сваркой трением (ЛСТ) особое значение имеет определение момента появления магистральной усталостной трещины. С практической точки зрения важно отметить границу между этапом образования и этапом распространения усталостной трещины, так как микроскопические трещины могут присутствовать в сварном соединении и до его нагружения. С другой стороны, в условиях эксплуатации различные концентраторы напряжения – механические подрезы, забоины, поверхностные и внутренние сварочные дефекты могут привести к зарождению усталостной трещины и к началу разрушения изделия. В этой связи необходимо проведение экспериментального исследования для оценки чувствительности сварных соединений к надрезу в условиях циклического нагружения.

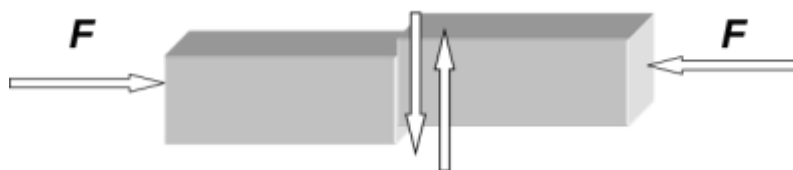


Рис. 1. Схема линейной сварки трением (ЛСТ)

При ЛСТ две подлежащие сварке заготовки закрепляют в зажимных устройствах сварочной машины и прижимают друг к другу свариваемыми поверхностями с определенным усилием. Одна из заготовок неподвижна, а другой сообщают возвратно-поступательное движение (вибрацию) определенной частоты и амплитуды (рис.1). В процессе трения, в условиях плотного контакта происходит интенсивный разогрев приконтактных слоев материала обеих заготовок, сопротивление деформации металла резко снижается, и пластичный материал выдавливается из стыка с образованием грата. По достижении необходимой степени осадки вибрацию останавливают, генерация тепла прекращается, происходит окончательное формирование твердофазного соединения. Вследствие интенсивной пластической деформации в процессе линейной сварки трением шов имеет микрокристаллическую структуру с высокими механическими свойствами [1].

## Материал, методика и результаты испытаний образцов

Материал: титановый сплав Ti-6Al-4V. Сплав имел глобулярную микроструктуру с размером зерен  $\alpha$ -фазы (10 – 30) мкм.

Сварку трением осуществляли на лабораторной установке ЛСТ [1] по следующим режимам:

1. Образцы сечением 11x11 мм - частота вибрации – 35 Гц, амплитуда вибрации – 1,5 мм, время сварки 4 сек, усилие сварки и проковки 2,7 кН.
2. Образцы сечением 11x6мм были сварены по двум различным режимам. Режим «А»: частота вибрации – 19 Гц, амплитуда вибрации – 1 мм, время сварки 9 сек, усилие сварки 1,6 кН, усилие проковки 4,6 кН; режим «В»: частота – 34 Гц, амплитуда 1 мм, время сварки 3 сек, усилие сварки и проковки 1,9 кН.

Испытания на усталость образцов были проведены по схеме трехточечного изгиба на сервогидравлической испытательной машине Schenck при комнатной температуре. Испытания были проведены с частотой нагружения  $f=7$  Гц при синусоидальной форме нагружения с коэффициентом ассиметрии цикла  $R=0,1-0,2$ . За начало появления макроскопической трещины в вершине надреза принимали трещину длиной более 0,1 мм, видимую на боковой поверхности образца при небольшом увеличении  $\times 30$ . Испытывались образцы квадратного поперечного сечения размером 11x11 мм и прямоугольного поперечного сечения размером 6x11 мм длиной 60мм, расстояние между опорами 44 мм. Острый надрез выполняли на электроэрозионном станке. Для сварных образцов надрез был ориентирован вдоль сварного шва. Причем для одних образцов сечением 11x11 мм надрез был ориентирован параллельно направлению вибрации подвижной заготовки (рис.1) при сварке, а для других – перпендикулярно. Для всех образцов сечением 11x6 мм надрез был выполнен со стороны толщины (6мм) образца и ориентирован параллельно направлению вибрации при сварке. Глубина надреза составляла от 0,8 мм до 1,8 мм. Ширина надреза 0,2 мм. Радиус при вершине надреза 0,1 мм.

Максимальное напряжение в надрезе определяли по формуле:  $\sigma_{max}=\sigma_n\alpha_\sigma$ , где  $\alpha_\sigma$  - теоретический коэффициент концентрации напряжений при изгибе;  $\sigma_n$  – номинальное напряжение.  $\alpha_\sigma$  для каждого образца, определяли в соответствии с ГОСТ 25.504-82. Он составлял от  $\alpha_\sigma=2,25$  до  $\alpha_\sigma=2,35$  для образцов сечением 11x11 мм и от  $\alpha_\sigma=2,4$  до  $\alpha_\sigma=2,75$  для образцов сечением 11x6мм.  $\sigma_n$  определяли по формуле:

$$\sigma_n = \frac{3 \cdot S \cdot P_{max}}{2 \cdot b \cdot (h-l)^2},$$

где  $S$  – расстояние между опорами, мм;  $P_{max}$  – максимальное усилие цикла, Н;  $b$  – толщина образца, мм;  $h$  – ширина образца, мм;  $l$  – глубина надреза, мм.

Результаты испытаний образцов квадратного поперечного сечения размером 11x11мм представлены на рис. 2. Сварные образцы имеют разную ориентацию расположения надреза вдоль сварного соединения: параллельно (паралл.вибр.) и перпендикулярно (перпенд.вибр.) направлению вибрации при ЛСТ. Образцы из основного металла: титанового сплава Ti-6Al-4V имели глобулярную микроструктуру (ОМ глоб.стр-ра).

Очевидно, что сварное соединение имеет повышенное сопротивление зарождению усталостной трещины по сравнению с основным металлом. Сопоставление значений количества циклов до зарождения макротрещины в вершине надреза, ориентированного параллельно и перпендикулярно вибрации при ЛСТ показало повышенную стойкость к зарождению трещины в образцах с надрезом, выполненным параллельно вибрации подвижной заготовки. Это связано с острой текстурой соединения и, следовательно, с анизотропией его механических свойств.



Рис. 2. Влияние ориентации надреза на зарождение трещины усталости

Результаты испытаний образцов прямоугольного поперечного сечения размером 11x6 мм представлены на рис. 3.



Рис. 3. Влияние режима линейной сварки трением на зарождение трещины усталости

Видно, что сопротивление образованию трещины усталости в сварном соединении, полученном при более жестком режиме (режим «В») выше, чем в образцах, полученных при более мягком режиме ЛСТ (режим «А»). Это, может быть связано также с особенностями текстуры соединения. Если в процессе ЛСТ по режиму «В» шов нагревается выше температуры  $(\alpha+\beta)/\beta$  превращения [1], то можно предположить, что при сварке по режиму «А» температура сварки ниже полиморфного  $(\alpha+\beta)/\beta$  превращения. Известно, что в зависимости от режимов горячей деформации (прокатки) в титановых сплавах большей частью реализуются два основных вида текстур: плоскость базиса параллельна плоскости прокатки или наклонена к ней под углом 20-30°; плоскость базиса перпендикулярна к плоскости прокатки. В первом случае, текстуру описывают как базисную с различным распределением плотности базисных полюсов на полюсных фигурах, во втором случае наблюдаются различного рода призматические текстуры. Призматическая текстура преимущественно образуется при деформации металла в  $\beta$ -области, что характерно для режима «В» ЛСТ. Базисная текстура возникает при прокатке в двухфазной  $(\alpha+\beta)$ -области, что возможно соответствует режиму «А» ЛСТ. Эти режимы отличаются в основном частотой вибрации, которая оказывает определяющее влияние на температуру в зоне соединения в процессе ЛСТ.

### Литература

1. Р.М. Кашаев, А.М. Хуснуллин, В.В. Николаев // Линейная (вибрационная) сварка трением титанового сплава ВТ9. Неделя металлов в Москве 2008. Сборник трудов конференций. М. 2009, с.121-126.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ ZnS НА ПОВЕРХНОСТЬ Ag<sub>2</sub>S И ОБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУРЫ Ag<sub>2</sub>S/ZnS

**И.А. Балякин**<sup>1,2,3</sup>, **С.И. Садовников**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела Уро РАН, Екатеринбург*

<sup>2</sup>*Институт металлургии Уро РАН, Екатеринбург*

<sup>3</sup>*Научно-образовательный центр “Наноматериалы и нанотехнологии” Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

*i.a.balyakin@gmail.com*

**Аннотация.** Для выявления особенностей формирования полупроводниковой гетеронаноструктуры Ag<sub>2</sub>S/ZnS методом классической молекулярной динамики проведено моделирование осаждения сульфида цинка ZnS из водного раствора на поверхность кристаллического сульфида серебра Ag<sub>2</sub>S. Установлено, что в процессе осаждения первоначально в системе Ag<sub>2</sub>S+ZnS+H<sub>2</sub>O из раствора на поверхности Ag<sub>2</sub>S адсорбируются ионы серы. Часть осажденных атомов Zn проникает под первый осажденный слой атомов S, а остальные атомы Zn находятся примерно на одном уровне с поверхностными атомами серы и образуют поверхностный слой ZnS.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-79-10101.

## Введение

Полупроводниковые сульфиды серебра и цинка Ag<sub>2</sub>S и ZnS - востребованные материалы современной электроники. Модификация электронных и оптических свойств сульфидов и композитов на их основе достигается путем изменения ширины их запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны сульфидов меняется при уменьшении частиц до нанометрового размера и при создании гетеронаноструктур (нанокомпозитов) сульфидов разных металлов [1, 2]. Одним из методов получения гетеронаноструктур на основе наноструктурированных сульфидов Ag<sub>2</sub>S и ZnS является их соосаждение из водных коллоидных растворов [2, 3].

Однако экспериментальный синтез гетеронаноструктур Ag<sub>2</sub>S/ZnS в водных растворах имеет ряд сложностей, так как не вполне ясна последовательность осаждения атомов разного сорта на сульфид серебра. Не ясна также возможность осаждения сульфида серебра на ZnS.

Выяснить особенности формирования гетеронаноструктуры Ag<sub>2</sub>S/ZnS в водном растворе можно с помощью моделирования.

Основной задачей математического моделирования наноструктур является предсказание их строения и свойств. Единого метода для моделирования наноструктур до сих пор нет. В первую очередь это связано с ограниченными возможностями вычислительной техники - наиболее точные первопринципные вычисления, основанные на квантовой механике [4], не позволяют моделировать большие массивы атомов, поэтому для этой цели применяется метод классической молекулярной динамики (CMD) [5, 6].

В данной работе с использованием молекулярной динамики промоделирован процесс захвата ионов цинка и серы на поверхности Ag<sub>2</sub>S для выяснения возможности и особенностей формирования гетеронаноструктуры Ag<sub>2</sub>S/ZnS в водном растворе.

## Конфигурация системы Ag<sub>2</sub>S+ZnS+H<sub>2</sub>O и результаты моделирования

Исходная конфигурация системы Ag<sub>2</sub>S+ZnS+H<sub>2</sub>O представляет собой поверхность кристаллического моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) сульфида серебра Ag<sub>2</sub>S с молекулами H<sub>2</sub>O над этой поверхностью и ионами Zn<sup>2+</sup> и S<sup>2-</sup>, размещенными между молекулами воды. Данными для формирования этой системы являются положения, типы, номера и заряды всех атомов, а в случае воды также молекулы, которым эти атомы принадлежат. Выходные данные задаются в формате, пригодном для программного пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [7] классической молекулярной динамики. Исходная конфигурация системы Ag<sub>2</sub>S+ZnS+H<sub>2</sub>O, использованная для классического



молекулярно-динамического расчета, и полученная в результате расчета конечная конфигурация показаны на рис. 1.

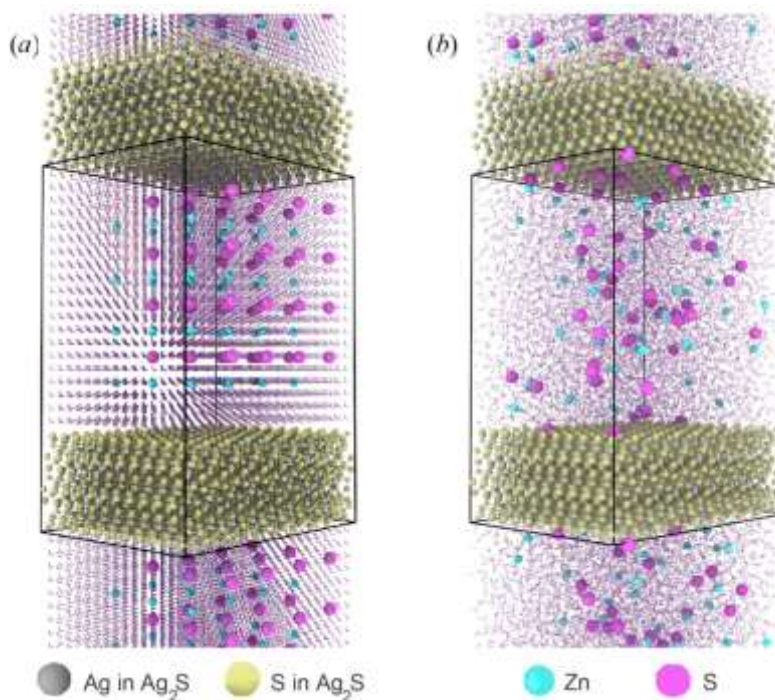


Рис. 1. Результаты CMD расчета: (a) и (b) – начальная и конечная конфигурации системы  $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}+\text{H}_2\text{O}$ , соответственно.

Для описания системы  $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}+\text{H}_2\text{O}$  использовали следующие основные взаимодействия: H-H, H-O, H-Ag, H-S, H-Zn, O-O, O-Ag, O-S, O-Zn, Ag-Ag, Ag-S, Ag-Zn, S-S, S-Zn, Zn-Zn. При описании взаимодействия Zn и S использовали потенциал Терсоффа [8].

Расчет траекторий движения атомов (ионов) проводился в течение ~20 час с использованием суперкомпьютера «УРАН» ИММ УРО РАН с использованием 64 процессоров. Продолжительность движения по траектории составляла 10 наносекунд. Расчет методом классической молекулярной динамики показал, что первоначально в системе  $\text{Ag}_2\text{S}+\text{ZnS}+\text{H}_2\text{O}$  из раствора на поверхность  $\text{Ag}_2\text{S}$  адсорбируются ионы серы.

Для анализа динамики заселённости поверхностного слоя атомами серы и цинка была предложена аналитическая модель осаждения первого поверхностного слоя ZnS на поверхность  $\text{Ag}_2\text{S}$ . В этой модели число осажденных атомов цинка пропорционально числу уже осажденных атомов серы.

Для анализа формирования первого поверхностного слоя ZnS на поверхности  $\text{Ag}_2\text{S}$  дополнительно был проведен молекулярно-динамический расчет осаждения Zn и S на сверхъячейку сульфида серебра, содержащую 225 ( $15 \times 15$ ) поверхностных ячеек  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Атомы цинка и серы в растворе были распределены случайным образом в плоскостях, параллельных плоскости [001] кристаллического сульфида серебра, и отстоящих на расстоянии 10 Å одна от другой. В процессе осаждения часть атомов Zn проникает под первый осажденный слой атомов S, а остальные атомы Zn находятся примерно на одном уровне с поверхностными атомами серы и образуют поверхностный слой ZnS. Таким образом, хотя атомы цинка осаждаются после атомов серы, они оказываются ближе к поверхности наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$ . В результате последовательного осаждения серы и цинка на поверхности сульфида серебра возникает нанослой ZnS и образуется гетеронаноструктура  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ .

Сравнение результатов расчета методом молекулярной динамики с результатами аналитической модели показало адекватность предложенной аналитической модели осаждения.

## Заключение

Аналитическая модель осаждения первого поверхностного слоя ZnS из раствора со случайным распределением атомов S и Zn на поверхность Ag<sub>2</sub>S показала, что зависимости относительного числа осажденных атомов серы и цинка от времени осаждения являются симбатными и постепенно выходят на насыщение. Проведенный CMD расчет подтвердил адекватность аналитической модели. Большинство осажденных атомов Zn находится ниже первого осажденного слоя атомов S, а остальные атомы Zn находятся примерно на одном уровне с поверхностными атомами серы.

## Литература

1. С.И. Садовников, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Полупроводниковые наноструктуры сульфидов свинца, кадмия и серебра. М.: Физматлит, 2018. 428 с.
2. X. Zhang, X. Liu, L. Zhang, D. Li, S. Liu // J. Alloys Comp. 2015. V.655. P.38-43.
3. S.I. Sadovnikov, A.V. Ishchenko, I.A. Weinstein // J. Alloys Comp. 2020. V.831. Paper 154846. 8 pp.
4. W. Kohn // Rev. Mod. Phys. 1999. V.71. No 5. P.1253-1266.
5. D. Frenkel, B. Smit. Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. New York: Academic Press, 2002. 658 pp.
6. M.J. Field. A Practical Introduction to the Simulation of Molecular Systems. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2007. 353 pp.
7. <http://lammmps.sandia.gov>
8. F. Benkabou, H. Aourag, M. Certier // Mater. Chem. Phys. 2000. V.66. No 1. P.10-16.

# МИКРОСТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ЛИСТОВ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКОЙ

А.А. Мухаметгалина, М.А. Мурзинова, А.А. Назаров

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
a.mukhametgalina@mail.ru

**Аннотация.** Представлены результаты исследований соединений титана, полученных ультразвуковой сваркой (УЗС). Показано, что увеличение статической нагрузки ( $P$ ) и времени сварки ( $t$ ) приводит к увеличению деформации сжатия, что оказывает влияние на моду разрушения и прочность соединения. При испытаниях на «срез» максимальные усилия потребовались для разрушения соединения, полученного при  $P=6$  кН и  $t=2$  с. УЗС приводит к изменениям микроструктуры и текстуры в зоне сварного соединения. Размер зерен увеличивается от 7 до 80 мкм. В спектре разориентировок возрастает доля малоугловых границ от 10 до 40%, а также появляются максимумы в окрестности углов  $60^\circ$  и  $90^\circ$ . Подобные изменения в микроструктуре наблюдаются в титане после бета-льфы превращения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-19-10126П.

## Введение

УЗС находит все более широкое применение в электротехнической, автомобильной, аэрокосмической, приборостроительной и медицинской промышленности для получения соединений между тонкими пластинами, лентами, фольгами, проволоками. УЗС обладает рядом преимуществ по сравнению с другими видами сварки, ключевым из которых считается низкое тепловыделение. Температура в сварной зоне зависит от используемого материала, а также от параметров сварки, но, как правило, ниже температуры плавления соединяемых металлов [1]. Кроме того, данный метод соединения металлов требует на два порядка меньше энергии по сравнению с точечной контактной сваркой [2]. Благодаря высокочастотным колебаниям в процессе УЗС свариваемые поверхности очищаются от загрязнений и оксидных пленок, поэтому в большинстве случаев не требуется предварительной очистки поверхностей. Еще одним достоинством УЗС является высокая производительность: формирование соединения происходит менее чем за 1,5 с [1].

Как показано в [3], ультразвуком можно сваривать практически любые металлы и большинство их комбинаций. Тем не менее, наибольший опыт накоплен при сварке «мягких» металлов и сплавов с высокой теплопроводностью на основе алюминия или меди [1-3]. Структура и свойства соединений более прочных металлов, в частности, титана и его сплавов, полученных УЗС, на сегодняшний день практически не изучены [4].

В настоящей работе приводятся результаты исследований микроструктуры и свойств соединений листов титана марки ВТ1-0 толщиной 0.5 мм.

## Материал и методики

УЗС проводили с частотой 20 кГц и амплитудой 20 мкм. Варьировали статическую нагрузку ( $P$ ) и время обработки ( $t$ ):  $P=5$  кН,  $t=2$  с;  $P=6$  кН,  $t=1$  с;  $P=6$  кН,  $t=2$  с;  $P=7$  кН,  $t=1$  с. Испытания на «срез» проводили на машине Instron 5982 при комнатной температуре со скоростью движения траверсы 1 мм/мин.

Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе в поляризованном свете и методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе TESCAN MIRA 3 LMN FEG с применением ориентационного анализа (EBSD).

## Результаты и обсуждение

Показано, что увеличение статической нагрузки и времени сварки приводит к увеличению глубины индентирования сварочного наконечника в свариваемый лист.

Максимальная деформация сжатия образцов достигает 35 % при режиме сварки  $P=6$  кН,  $t=2$  с (табл.1).

Это повлияло на моду разрушения при испытаниях на срез и прочность соединения. До нагрузки  $P=6$  кН при времени сварки  $t=1$  с разрушение сварного соединения происходит по границе между листами, а при нагрузке  $P=6$  кН и времени сварки  $t=2$  с - по моде «отрыв сварной точки». При нагрузке  $P=7$  кН и времени сварки  $t=1$  с наблюдается промежуточный вариант между этими модами. Сдвиговая прочность соединения слабо возрастает с увеличением статической нагрузки до  $P=6$  кН и времени сварки  $t=2$  с, а при  $P=7$  кН,  $t=1$  с уменьшается (табл.1).

Таблица 1. Деформация сжатия и нагрузка при испытаниях на срез образцов ВТ1-0 после УЗС с разными режимами.

Режим УЗС	$P=5$ кН, $t=2$ с	$P=6$ кН, $t=1$ с	$P=6$ кН, $t=2$ с	$P=7$ кН, $t=1$ с
деформация, %	29	20	35	25
Усилие разрушения (Н)	$1964 \pm 222$	$1998 \pm 122$	$2506 \pm 226$	$2039 \pm 315$

На рисунке 1 показана карта разориентировок в зоне соединения образца, полученного УЗС по режиму  $P=5$  кН,  $t=2$  с, в центре которого четко выделяется зона с измененной микроструктурой, далее по тексту – зона деформационно-термического влияния (ЗДТВ).



Рис.1. Микроструктура образца, полученного УЗС  $P=5$  кН,  $t=2$  с.

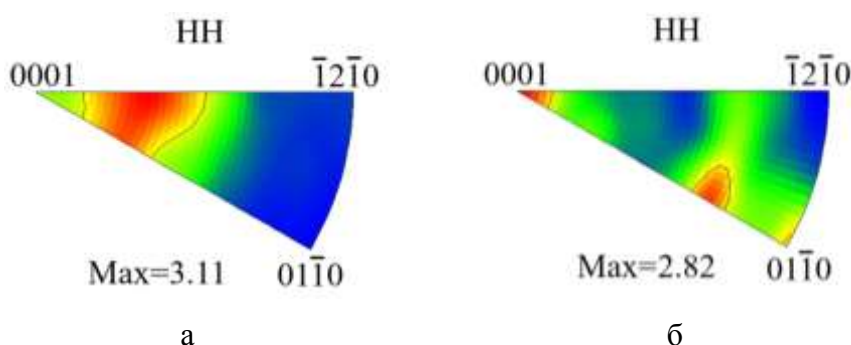


Рис.2. Обратные полюсные фигуры исходного листа (а) и ЗДТВ образца, полученного УЗС  $P=5$  кН,  $t=2$  с, (б).

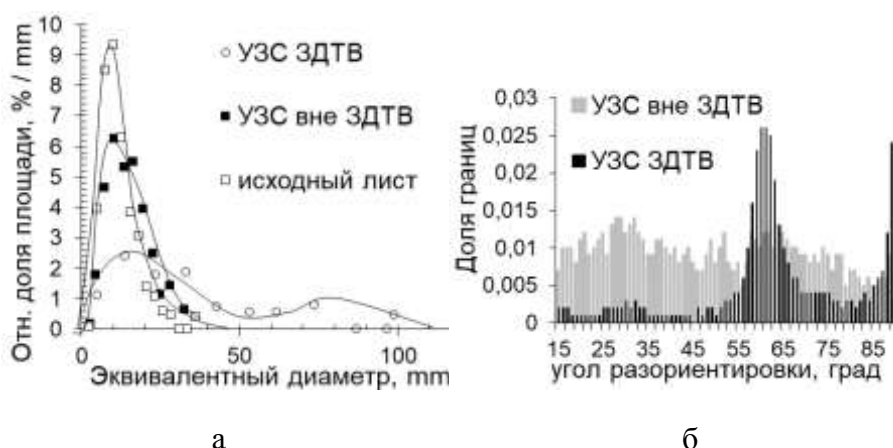


Рис.3. Распределение зерен по размерам (а) и распределение ГЗ по углам разориентировок (б) образца, полученного УЗС  $P=5$  кН,  $t=2$  с.

Видно, что в ЗДТВ микроструктура претерпевает качественные изменения. Наблюдаются крупные зерна размером 40-80 мкм, содержащие развитую субструктуру (рис.1, 3а). Между крупными зернами расположены мелкие, размером 5-7 мкм. В зоне

соединения изменяется текстура материала (рис.2) и спектр разориентировок высокоугловых границ, в котором появляются максимумы в окрестности углов  $60^\circ$  и  $90^\circ$  (рис.3б). Подобные изменения в микроструктуре наблюдаются в титане после бета-альфа превращения [5].

Вне зоны деформационно-термического влияния материал слабо деформируется. Это приводит к увеличению доли малоугловых границ, но не оказывает значимого влияния на размер зерен, который остается около 7 мкм, и текстуру листовых заготовок.

Установлено, что увеличение статической нагрузки и времени обработки приводит к увеличению ширины ЗДТВ, которая может достигать 400 мкм. Ширина ЗДТВ максимальна в центральной части сварного соединения и уменьшается к периферии, где наблюдаются несплошности. С уменьшением времени УЗ воздействия протяженность несплошностей возрастает. Это, по-видимому, оказывает основное влияние на прочность соединения.

### **Заключение**

Увеличение статической нагрузки и времени сварки приводит к увеличению деформации сжатия и площади контакта поверхностей соединяемых листов. В рассмотренном диапазоне режимов УЗС наибольшие усилия разрушения наблюдались при испытаниях на «срез» образцов, полученных при  $P=6$  кН и  $t=2$  с.

Сложное взаимодействие высокочастотных сдвиговых колебаний, статического усилия сжатия и локального нагрева в процессе УЗС приводит к формированию зоны деформационно-термического влияния с измененной микроструктурой, ширина которой растет с увеличением статической нагрузки и времени обработки. Наблюдаются изменения в распределении зерен по размерам, в спектрах разориентировок границ зерен и кристаллографической текстуре.

### **Литература**

11. M.P. Matheny, K.F. Graff // *Ultrasonic welding of metals*. 2015. pp. 259-293.
12. D. Bakavos, P.B. Prangnell // *Mater. Sci. Eng. A* 2010, 527, pp. 6320–6334.
13. K.F. Graff, J.F. Devine, J. Keltos, N.Y. Zhou // *Ultrasonic welding of metals*. 2007. 3, pp. 263–303.
14. T. Owa, T. Kondo, H. Takizawa // *Welding Int.* 2010. 24, pp. 182-187.
15. N. Gey, M. Humbert // *Acta Materialia*. 2002. 50, pp. 277–287.

# СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ С ЗАДАННЫМИ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

**Д.В. Смирнов, Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, М.О. Королева, Ю.А. Вдовин**

*Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, Иваново*  
Morgandvs37@gmail.com

**Аннотация.** В работе проведен синтез катализаторов с заданным количеством активного металла. Синтезированные катализаторы получали на подложках из  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Исследованы физико-химические свойства полученных катализаторов. Получен комплекс кинетических данных реакции жидкофазной гидрогенизации кратной углеродной связи в молекуле диэтилового эфира малеиновой кислоты. Показаны корреляции структуры и фазового состава поверхности катализатора, а также природы подложки, с основными каталитическими свойствами. Высказано предположение, что полученные данные об активности катализатора можно объяснить и предсказать зная закономерности адсорбции водорода и его акцептора на активных центрах поверхности, подбирая методику синтеза катализатора и условия протекания реакции возможно сдвигать адсорбционные равновесия реагирующих веществ и как следствие контролировать активность и селективность катализатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010. Экспериментальная часть поддержана грантом Президента для молодых ученых - кандидатов наук (проект МК-771.2020.3). Теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2020 (№ 20-03-460-28).

В настоящее время в химической промышленности широкое применение получили катализаторы на основе переходных металлов. Катализаторы обладают различными свойствами в реакциях жидкофазной гидрогенизации, зависящими от структуры поверхности, пористости, фазового состава. Одним из основополагающих свойств является количество активного металла содержащегося на поверхности, равномерность его распределения, размер кристаллитов.

Для каждой реакции оптимальное содержание активного металла, размер кристаллитов, пористость в катализаторе подбирается индивидуально. Согласно известными теоретическим положениям структурно-механические свойства катализатора в значительной степени определяют его адсорбционные свойства и как следствие основные параметры работы: активность, селективность и устойчивость.

Целью работы являлся подбор оптимальных условий синтеза катализаторов реакций гидрогенизации соединений, содержащих кратные углеродные связи, с заданным количеством активного металла, структурой и морфологией поверхности, а также поиск основных корреляций структуры активной поверхности с каталитическими свойствами.

В работе проводили поиск основных корреляций условий синтеза катализаторов на основе никеля и кобальта. В качестве подложек использовали силикагель и  $\gamma-Al_2O_3$ .

Катализатор состава  $Ni/Al_2O_3$  с  $w(Ni)=7\%$  получают следующим образом. Готовят водный раствор  $Ni(NO_3)_2$  с концентрацией 2,3М. Отмеряют 15 мл раствора на 1 грамм  $Al_2O_3$  (Алюминий оксид ТУ 6-09-3428-73). Далее проводят насыщение катализатора. Насыщение идёт путём выдерживания носителя в растворе соли в течение 4 часов, при температуре  $30^\circ C$  и перемешивании с частотой 1 Гц.

Отделяют пропитанный нитратом никеля носитель от раствора следующим образом. Используют фильтр Шотта с величиной пор менее чем средний размер частиц носителя. Так же возможно отстаивание с последующей декантацией. Далее проводят сушку. Подложку (носитель) с нанесённым на неё  $Ni(NO_3)_2$  сушат при  $t=80^\circ C$  до получения нанесённых кристаллогидратов. Затем осуществляют температурное разложение кристаллогидратов, т.е. прокаливание, которое производят следующим способом. Полупродукт, помещают в печь и выдерживают в атмосфере азота при  $t=350^\circ C$  до прекращения выделения  $NO_2$  (2 ч.  $\pm$  30 мин.). Активацию (восстановление) катализатора проводят следующим образом. Помещают в трубчатую печь носитель (подложку) с нанесённым никелем и восстанавливают в токе водорода при  $t=350^\circ C$  до прекращения выделения  $H_2O$  (1 ч.  $\pm$  30 мин.). На этой стадии

полученный катализатор Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уже обладает значительной активностью, однако для длительного хранения используют его пассивацию. Активированный катализатор вносят в атмосфере водорода в жирные одноатомные спирты C16-18 при температуре 80<sup>o</sup>C, в соотношении спирт: катализатор – 3:1 по массе. Полученную массу размешивают и затем охлаждают до комнатной температуры.

Для получения никель-кобальтовых катализаторов использовали метод аналогичный методу получения никелевого катализатора с отличием в подложке. В качестве подложки для катализатора, содержащего кобальт, использовали SiO<sub>2</sub>.

На рис. 1-2 приведены рентгеновские спектры полученных образцов нанесенных катализаторов, на основании полученных данных можно судить о степени кристалличности образцов, размеров областей когерентного рассеяния.

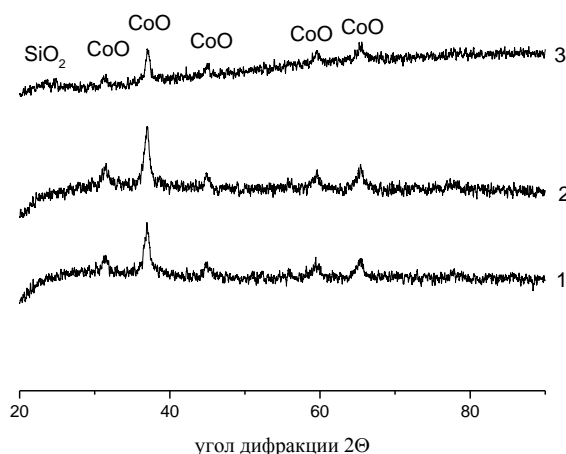


Рис. 1 Рентгеновский спектр катализатора Co/SiO<sub>2</sub>  
 1- содержание Co = 14,2 мас %, 2 - содержание Co = 20,9 мас %, 3 - содержание Co = 30,1 мас %

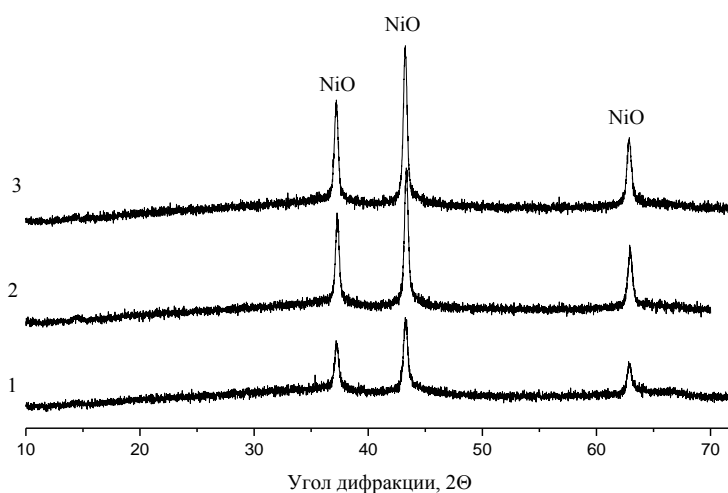


Рис. 2 Рентгеновский спектр катализатора Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 1 - содержание Co = 14,2 мас %, 2 - содержание Co = 20,9 мас %, 3 - содержание Co = 30,1 мас %

Равномерность нанесения активного металла на подложку подтверждалась построением карты поверхности с помощью энергодисперсионной спектроскопии. Применяемая методика синтеза показала возможность варьировать количества активного

металла, а следовательно и активности катализатора в широком интервале. Количество активного металла определялось в отдельных опытах. Скорость восстановления кратной углеродной связи в молекуле диэтилового эфира малеиновой кислоты составляло от 0,01 до 0,001 см<sup>3</sup>\*с<sup>-1</sup>\*г.кат<sup>-1</sup> для кобальтовых катализаторов, и от 0,6 до 0,1 см<sup>3</sup>\*с<sup>-1</sup>\*г.кат<sup>-1</sup> для нанесенного никелевого катализатора при степенях превращения 0,1. При такой степени превращения в системе не успевали накапливаться промежуточные и побочные продукты, что позволяет исключить их влияние на результаты измерений. В качестве растворителя во всех опытах использовали воду.

Таким образом, можно ожидать, что различная активность катализатора обусловлена различной адсорбционной способностью поверхности по отношению к водороду и его акцептору. Известно, что водород адсорбируется на переходных металлах и катализаторах на их основе в различных адсорбционных состояниях, отличающихся по типу и энергии связи с поверхностью [1,2]. Меняя условия синтеза достаточно трудно качественно повлиять на максимальные величины адсорбции реакционно-способных форм водорода, однако смещать адсорбционное равновесие возможно изменяя условия протекания реакции, а также вводя в реакционную систему соединения в высоком адсорбционном потенциале. В случае реализации такой задачи появится возможность рассчитывать параметры активности и селективности в различных реакциях, реализуемых с участием катализаторов на основе переходных металлов.

#### Литература

1. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации / Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т.; под ред. Князева А.В., Казань:Бук. 2018. 316 с. ISBN 978-5-00118-185-9
2. Койфман, О.И. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции / О.И. Койфман, М.В. Улитина. – Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. – 2009. – 256 с.



# ВЛИЯНИЕ СТЕКЛОЭМАЛИ ЭВТ-24 НА СВЕРХПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛЬНОГО СПЛАВА ЭП741НП С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Э.В. Галиева<sup>1</sup>, В.А. Валитов<sup>1,2</sup>, Е.Ю. Классман<sup>1</sup>, А.А. Ганеев<sup>1</sup>, М.И. Нагимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Бакирский государственный университет, Уфа*

Galieva\_elvina\_v@mail.ru

**Аннотация.** В работе проведены исследования влияния стеклоэмали ЭВТ-24 на сверхпластические (СП) характеристики сплава ЭП741НП с предварительно подготовленной ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой, в которой наряду с УМЗ составляющей субмикродуплексного типа, представляющей собой новые рекристаллизованные зерна  $\gamma$ -фазы (0,7мкм), окаймленные некогерентными частицами  $\gamma'$ -фазы размером 0,8мкм, присутствуют крупные частицы-зерна  $\gamma'$ -фазы (3,2мкм), унаследованные от микродуплексной структуры. Показано, что нанесение стеклоэмали ЭВТ-24 оказывает значительное влияние на СП характеристики. Ее наличие повышает СП свойства в 1,5÷3 раза. Максимальное относительное удлинение достигается при температуре 1000 °С и скорости деформации  $10^{-3} \text{с}^{-1}$  составляет 1320%.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-19-00685.

## Введение

Гранулируемый жаропрочный никелевый сплав ЭП741НП широко используется в качестве материала дисков и других вращающихся деталей для газотурбинных двигателей (ГТД) [1,2]. Однако, высоколегированные сплавы, аналогичные сплаву ЭП741НП, являются труднодеформируемыми и имеют низкую технологическую пластичность. Поэтому для повышения деформационной способности жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) в полуфабрикатах из этих материалов формируют УМЗ структуру дуплексного типа посредством деформационно-термической обработки (ДТО), что обеспечивает реализацию эффекта СП [3-5]. Поскольку при длительных высокотемпературных испытаниях в воздушной окислительной среде образцы из ЖНС подвергаются интенсивной газовой коррозии, постольку это может существенно влиять на характеристики СП исследуемого сплава. Как известно [3], стеклоэмаль ЭВТ-24 препятствует газонасыщению и образованию окалины на поверхности заготовки в процессе горячей штамповки иковки при воздействии высокой температуры. В этой связи данная работа посвящена оценке эффективности использования стеклоэмали ЭВТ-24, наносимой на рабочую часть образцов из сплава ЭП741НП с УМЗ структурой, на его СП свойства.

## Материал и методики

В качестве материала исследования использовали заготовки из сплава ЭП741НП диаметром 90×60 мм, в которых в процессе высокотемпературной деформационно-термической обработки (ДТО) была сформирована структура типа микродуплекс [4]. Далее заготовки с микродуплексной структурой были подвергнуты низкотемпературной ДТО [5]. В последнем случае была получена смешанная структура, которая включает две составляющие. Первая составляющая - области с УМЗ структурой субмикродуплексного типа (размер меньше 1 мкм), представляющей собой новые рекристаллизованные зерна  $\gamma$ -фазы (0,7мкм), по границам и в тройных стыках которых выделены некогерентные частицы  $\gamma'$ -фазы (0,8мкм) [5]. Другой составляющей смешанной структуры являются крупные частицы-зерна  $\gamma'$ -фазы со средним размером 3,2мкм, которые образовались ранее на предварительной более высокотемпературной стадии ДТО, в процессе которой была сформирована микродуплексная структура. Механические испытания на одноосное растяжение проводили на испытательных машинах Instron 5982 и Instron 1185 в интервале температур (900÷1000 °С) и скоростей деформации  $10^{-3} \text{с}^{-1} \div 10^{-4} \text{с}^{-1}$ . Для исследований СП свойств были изготовлены плоские образцы с длиной рабочей части 10 мм, толщиной 2 мм и

шириной 3 мм. Были проведены эксперименты на растяжение плоских образцов при аналогичных температурно-скоростных условиях деформации по 2 вариантам: 1) испытания проводили в воздушной окислительной среде без стеклоэмали ЭВТ-24; 2) испытания проводили в воздушной среде с предварительным нанесением на рабочую поверхность испытуемого образца стеклоэмали ЭВТ-24. Микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе Mira 3LMN (TESCAN).

### Результаты и обсуждение

Исследования СП свойств сплава ЭП741НП, проведенные на плоских образцах по 2 вариантам показали следующее. После механических испытаний по первому варианту (без нанесения на рабочую поверхность образцов стеклоэмали ЭВТ-24) было обнаружено, что сплав ЭП741НП с УМЗ структурой проявляет признаки эффекта низкотемпературной СП: относительное удлинение составляет  $234 \div 418$  %; коэффициент  $m=0,4 \div 0,51$  в интервале температур  $900 \div 1000^\circ\text{C}$  и скоростей деформации  $10^{-3} \text{c}^{-1} \div 10^{-4} \text{c}^{-1}$ . (рис. 1а). Результаты испытаний по второму варианту, когда на рабочие поверхности образцов была нанесена стеклоэмаль ЭВТ-24, показали, что в этом случае было достигнуто существенное повышение СП характеристик материала: относительное удлинение возросло  $1,5 \div 3$  раза и составило  $358 \div 1320$  %. При этом коэффициент  $m=0,55 \div 0,66$  в изученном интервале температур  $900 \div 1000^\circ\text{C}$  (рис. 1 б). Следует отметить, что полученные СП свойства сплава ЭП741НП с УМЗ структурой обнаружены при температурах, которые на  $175 \div 225^\circ\text{C}$  ниже температурного интервала, в котором проявляется обычная высокотемпературная СП в этом же сплаве, но с микродуплексной структурой [5].

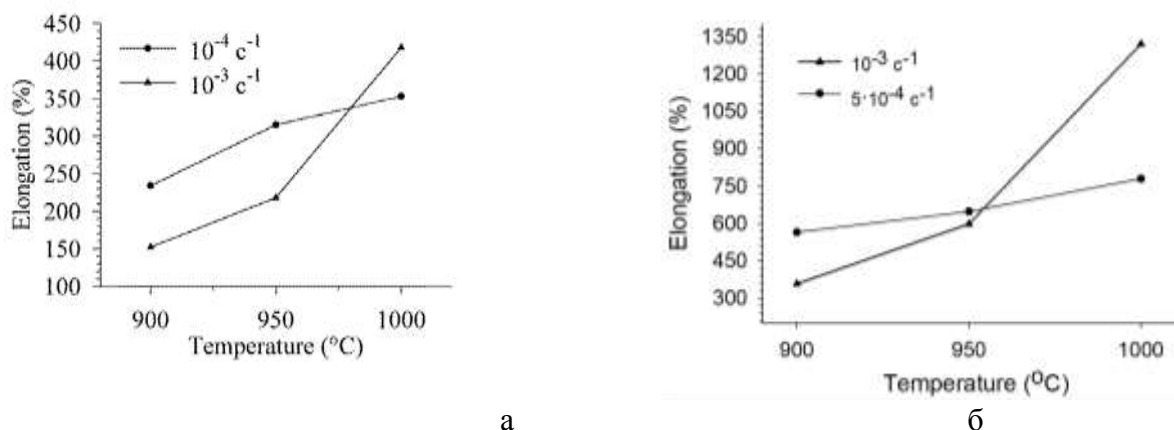


Рис. 1. Сверхпластические свойства гранульного сплава ЭП741НП с субмикродуплексной (размер зерен и фаз менее 1мкм) структурой без стеклоэмали ЭВТ-24 (а) и с использованием стеклоэмали ЭВТ-24

Более высокие СП характеристики показали образцы с предварительным нанесением защитной стеклоэмали ЭВТ-24. Это обусловлено тем, что стеклоэмаль ЭВТ-24 препятствует газонасыщению и образованию окалины на рабочей поверхности образца. Стеклоэмаль также препятствует газовой коррозии по межфазным и межзеренным границам, протяженность которой в УМЗ материале очень большая. Тем самым создаются наиболее благоприятные условия для развития основных механизмов СП деформации: зернограничного проскальзывания, диффузионной ползучести и внутриверенного дислокационного скольжения [3]. За счет исключения окислительных реакций объем материала, включая приповерхностные слои, остается практически неизменным и продолжает деформироваться, в отличие от образцов без стеклоэмали ЭВТ-24, где вследствие взаимодействия с воздушной окислительной средой происходит интенсивное окисление поверхности образца образованием рыхлой оксидной пленки. Это приводит к существенному уменьшению толщины образца, где может происходить СП течение.

В участках деформируемого материала, где наиболее интенсивно развивается газовая коррозия вглубь материала по межзеренным и межфазным границам, становится невозможным СП течение. В этих местах возникают концентраторы напряжений, которые приводят к возникновению микротрещин и, соответственно, к преждевременному разрушению испытываемого образца. Исследований микроструктуры показали, что использование защитной стеклоэмали ЭВТ-24 при испытаниях на СП в сплаве ЭП741НП не оказывает влияния на характер изменений микроструктуры при растяжении образцов (Рис. 2). Нанесение стеклоэмали ЭВТ-24 сказалось только на характеристики СП сплава ЭП741НП.

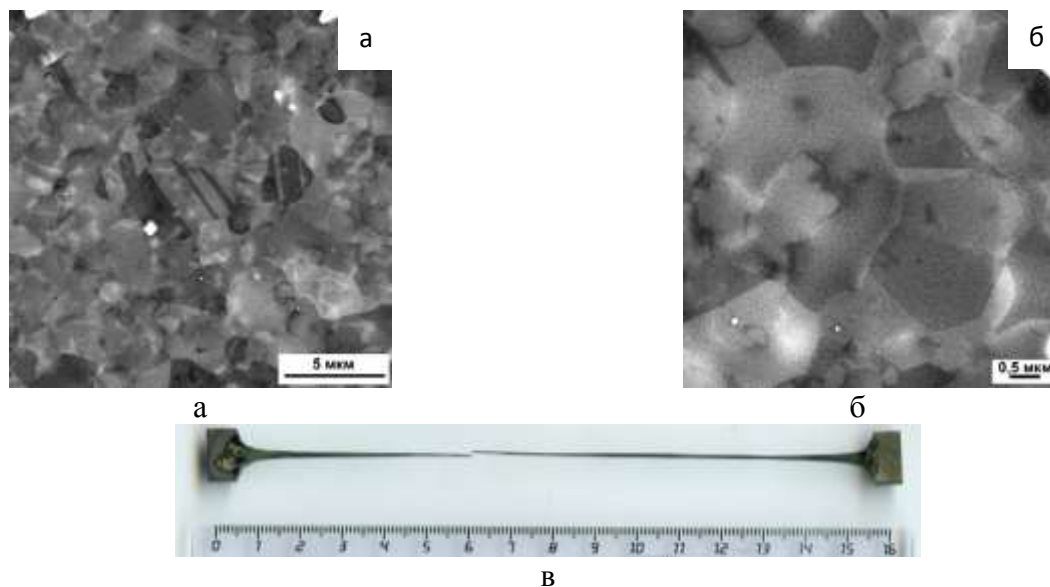


Рис.2. Микроструктура в рабочей части образца из сплав ЭП741НП после низкотемпературной СП ( $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ) с предварительным нанесением защитной стеклоэмали ЭВТ-24 (а, б) и общий вид растянутого образца (в)

### Выводы

Показано, что предварительное нанесение защитной стеклоэмали ЭВТ-24 на рабочую поверхность плоских образцов оказывает существенное влияние на характеристики низкотемпературной СП сплава ЭП741НП. Ее наличие повышает характеристики СП в  $1,5 \div 3$  раза. Максимальное относительное удлинение достигается при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  и скорости деформации  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$  и составляет 1320%.

### Литература

1. А.Ф. Белов, Н.Ф. Аношкин, О.Х. Фаткуллин Структура и свойства гранулируемых никелевых сплавов. - М. : Металлургия, 1984. 127 с.
2. В.И. Егоров, А.И. Козлов, В.К. Лобанов, В.С. Петров, А.А. Саркисов, В.В. Старовойтенков Применение деталей из гранул никелевых и титановых сплавов в двигателях ОАО «Климов» // Технология легких сплавов. 2007. №4. С.73-76.
3. О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев Сверхпластичность, измельчение микроструктуры и обработка труднодеформируемых сплавов. М.: Наука, 2002. 438с.
4. А.А. Ганеев, В.А. Валитов Формирование ультрамелкозернистой структуры в никелевом сплаве ЭП741НП при горячей деформации в  $(\gamma+\gamma')$ -области // Письма о Материалах. 2015. Т. 5. №2. С. 152-155.
5. А.А. Ганеев, В.А. Валитов, М.И. Нагимов, В.М. Имаев Формирование ультрамелкозернистой структуры в никелевом сплаве ЭП741НП при горячей деформации в  $(\gamma+\gamma')$ -области // Письма о материалах. 2010. Т. 10. №1. С. 100-105.

# ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОЛИЗОМ В ПРИСУТСТВИИ ИДЭГ

Ю.В. Посельская<sup>1</sup>, В.В. Викторов<sup>1</sup>, Р.С. Морозов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет,  
г. Челябинск

<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск  
p.yu.v78@bk.ru

**Аннотация.** Проведено исследование пористой структуры оксида алюминия, полученного гидролизом нитрата алюминия в присутствии неиногенного поверхностно-активного вещества изооктилового эфира декаэтиленгликоля (ИДЭГ). Определены удельная поверхность, размеры и объёмы микро- и мезопор. Данные получены по изотермам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с применением методов реализованных программным обеспечением определителя поровых характеристик ASAP Micromeritics 2020. Установлены зависимости характеристик пористой структуры от концентраций ИДЭГ при синтезе.

## Введение

Пористые формы оксида алюминия применяются в качестве сорбентов и носителей катализаторов в органическом синтезе и хроматографии, а также в микроэлектронике в виде прецизионных мембран и сквозных капиллярных наноканалов. Для получения высококачественных пористых материалов оксида алюминия, как правило, применяют гидролиз его чистых солей щелочами или аммиаком, с последующей термообработкой образовавшегося гидроксида алюминия. Недостатком указанного метода является низкая степень однородности пористой структуры оксида алюминия. В связи с этим, остаётся актуальным изучение способов получения оксида алюминия, обладающего однородно развитой пористой структурой и отличающегося повышенной химической активностью.

Целью данной работы являлось исследование особенностей распределения по размеру пор, степени их однородности, а также значения удельной поверхности оксида алюминия, полученного гидролизом водного раствора нитрата алюминия в присутствии разных концентраций ИДЭГ.

## Экспериментальная часть и полученные результаты

Для синтеза использовали нитрат алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) квалификации ХЧ, 10 масс.% раствор аммиака, 96 масс.% этанол и дистиллированную воду. Нитрат алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) в количестве 36 г растворяли в 60 г воды для получения 37,5 масс.% водного раствора нитрата алюминия. Затем к полученному раствору добавляли от 10 до 50 об.% ИДЭГ. После этого выдерживали при 80°C 1,5ч до полного растворения компонентов и 2ч при комнатной температуре до формирования жидкокристаллического раствора [1]. Полученный раствор помещали в реактор с сосудом, содержащим 10 масс.% раствор аммиака и оставляли до полного формирования осадка оксигидроксида алюминия. Продукт промывали в 96 масс.% этаноле, затем выдерживали на воздухе последовательно при 90°C и 450°C. Для сравнения получили образцы оксида алюминия без применения ИДЭГ. Каждый опыт выполняли дважды для увеличения надёжности результатов.

Измерения удельной площади поверхности и пористости проводили для всех образцов оксида алюминия прокаленных при 450°C. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота получены на приборе ASAP Micromeritics 2020 (рисунок 1). Измерениям предшествовала стадия дегазации образцов, проводившаяся в глубоком вакууме при температуре 300°C в течение 2 часов.

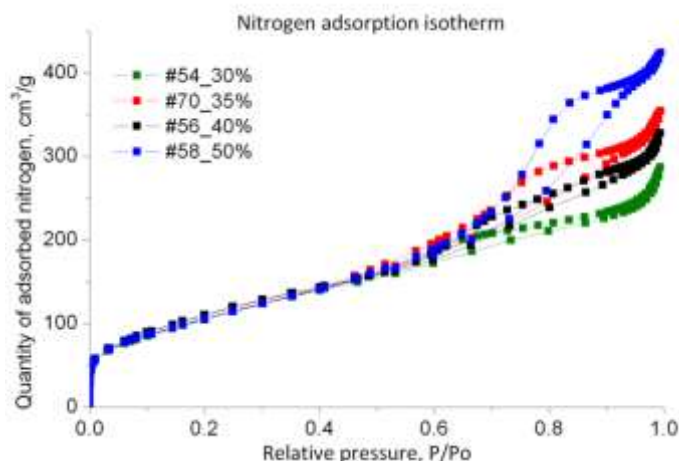


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (для образцов с 30, 35, 40, 50 об.% ИДЭГ при синтезе)

Отмечено, что крутые начальные участки изотерм указывают на заполнение большого числа микропор, а рост адсорбции азота в области давлений 0,90-0,99 P/P<sub>0</sub> обусловлен заполнением мезопор [2].

Распределение микро- и мезопор по размерам в зависимости от содержания ИДЭГ представлено на рисунке 2.

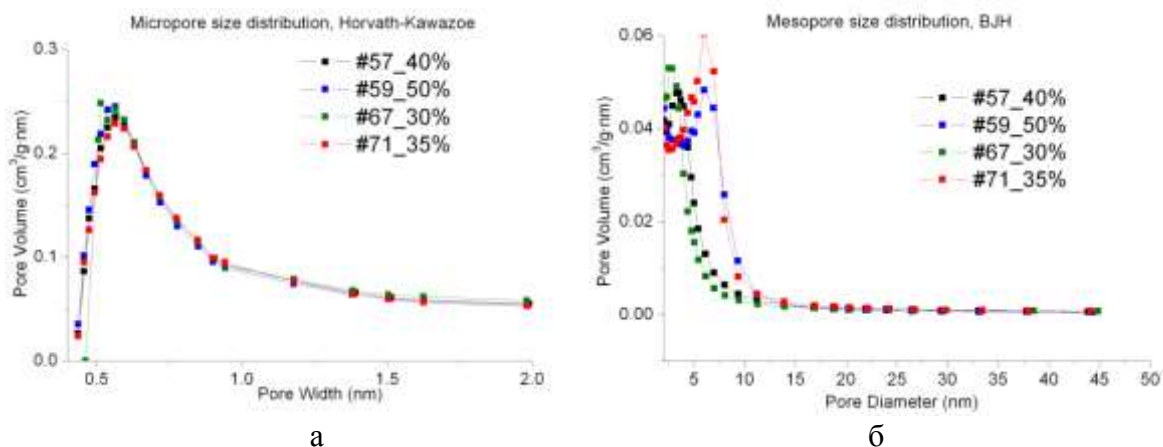


Рис. 2. Распределение по размерам микро-(а) и мезопор (б) (для образцов с 30, 35, 40, 50 об.% ИДЭГ при синтезе)

Определено, что образцы синтезированные с применением ИДЭГ обладают высокой удельной площадью поверхности около 300-400 м<sup>2</sup>/г. Средние размеры микропор варьируют от 0,6 до 1,0 нм, размеры мезопор от 3 до 5-8 нм. Объёмы микропор находятся в интервале 0,06-0,15 см<sup>3</sup>/г, а объёмы мезопор 0,15-0,30 см<sup>3</sup>/г.

По экспериментальным данным установлено, что размеры и объёмы мезопор закономерно увеличиваются с ростом концентрации ИДЭГ. При этом одновременно повышается однородность распределения по размерам мезопор.

### Заключение

Таким образом, исследование удельной площади поверхности, объема и среднего размера пор образцов оксида алюминия подтвердило, что в присутствии ИДЭГ был получен высоко однородный наноразмерный материал, с хорошо развитой пористой структурой и потенциально обладающий высокой химической активностью.

Необходимо отметить, что на пористую структуру конечного продукта оксида алюминия повлияло предварительное смешивание водного раствора нитрата алюминия с неионогенным поверхностно-активным веществом ИДЭГ, за счёт образования промежуточной термодинамически устойчивой при комнатной температуре фазы жидкого кристалла [1]. Кроме того, при последующем гидролизе парами аммиака формирование оксигидроксида алюминия протекало медленно, в условиях близких к равновесию. Что также способствовало образованию однородного высоко упорядоченного по пористой структуре продукта.

Предложенный способ [3] найдёт практическое применение в получении мезопористого оксида алюминия, предназначенного для изготовления специальных видов керамики, производства сорбентов и носителей для катализаторов.

### Литература

1. Ю.В. Посельская, В.В. Викторов, В.Е. Живулин. Получение мезопористого оксида алюминия на основе жидкокристаллического состава. Сборник тезисов докладов и сообщений Всероссийской конференции-школы с международным участием «Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах», Уфа, 2019. 144 с.
2. Д.А. Жеребцов. Физико-химические основы управления синтезом стеклоуглеродистых и оксидных наноматериалов при помощи поверхностно-активных веществ. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. Челябинск, 2019.
3. Ю.В. Посельская и др. Заявка на патент «Способ получения оксида алюминия», 2019.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХЗВУКОВЫХ 3×2-КРАУДИОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ ПЛАТИНЫ

А.М. Баязитов<sup>1</sup>, Е.А. Корзникова<sup>2,3</sup>, С.В. Дмитриев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики молекул и кристаллов, УФИЦ РАН, пр-т. Октября 71, 450075 Уфа

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

<sup>3</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, ул. К. Маркса 12, 450008 Уфа  
ayrseptember@mail.ru

**Аннотация.** Точечный дефект в виде дополнительного атома расположенного в плотноупакованном ряду кристалла называется краудионом. Краудионы могут находиться в состоянии покоя, двигаться с дозвуковой или сверхзвуковой скоростью. Краудионы играют важную роль в релаксационных процессах, связанных с переносом массы и энергии. С использованием молекулярно-динамического моделирования в данной работе исследуются сверхзвуковые 3×2-краудионы в кристаллической решётке платины, при этом начальная скорость задаётся не одному атому, как в случае классического сверхзвукового краудиона, а трём парам атомов в трёх соседних плотноупакованных рядах. Показана стабильная динамика такого краудионного кластера.

К.Е.А. благодарит за финансовую поддержку, оказанную Советом Президента Российской Федерации по государственной поддержке молодых российских ученых, грант № MD-3639.2019.2.

## Введение

Интерес к исследованию краудионов связан с их вкладом в перенос массы и энергии, наблюдаемые в процессе интенсивной пластической деформации, термической обработки и облучении металлических материалов. Концентрация междоузельных атомов при тепловом равновесии меньше, чем вакансий, т.к. они имеют более высокую энергию, но их концентрация и роль растут в упомянутых выше неравновесных процессах. В работе [1] было введено понятие сверхзвуковых  $N$ -краудионов, при возбуждении которых начальная скорость сообщалась не одному, а  $N$  атомам. Исследование в этом направлении продолжилось в публикации [2], где рассматривались  $M \times N$ -краудионы в двумерном кристалле Морзе. Изучение динамики сверхзвуковых 2-краудионов в кристаллической решётке платины с использованием многочастичного межатомного потенциала проводилось в работах [3,4]. Влияние профиля парного межатомного потенциала на динамику сверхзвуковых 1- и 2-краудионов изучалась в работе [5]. Представляется важным изучить другие возможные конфигурации сверхзвуковых краудионных кластеров. В данной работе исследуются сверхзвуковые 3×2-краудионы в платине.

## Результаты моделирования

На начальном этапе моделировалась ГЦК решётка Pt с параметром решётки  $a = 3,920 \text{ \AA}$  и межатомным расстоянием  $d = a/2^{1/2}$ . Оси  $x$  и  $y$  ориентированы вдоль плотноупакованных направлений  $\{110\}$  и  $\{-110\}$ , а ось  $z$  ориентирована вдоль направления  $\{001\}$ . Трансляционная ячейка в форме параллелепипеда содержала 8 атомов. Количество таких ячеек по оси  $x$  было задано равным 30, по осям  $y$  и  $z$  равным 8. Общее количество атомов составило 15360. Уравнения движения атомов решались методом Верле 4-го порядка точности. Каждый временной шаг соответствует 0.0001 ps.

Использовались периодические граничные условия. Тепловые колебания не вводились, т. е. моделирование проводилось при температуре 0°K. Для возбуждения сверхзвукового 3×2-краудиона задавались одинаковые начальные скорости би атомам, по два атома в каждом из трех соседних плотноупакованных атомных рядов, см. Рис. 1(б). Начальные скорости всех остальных атомов и начальные смещения всех атомов в вычислительной ячейке равны нулю. Таким образом, полная энергия системы равна кинетической энергии возбужденных атомов в нулевой момент времени:

$$T_0 = \frac{MNmV_x^2}{2}. \quad (1)$$

В данной молекулярно-динамической модели масса атома Pt = 195,084 а. е. м. Моделирование проводилось с использованием программного пакета LAMMPS и многочастичного межатомного потенциала [6]. Для визуализации полученных результатов использовалась программа OVITO [7]. Моделировались только сверхзвуковые 3×2-краудионы в вертикальной конфигурации, при этом любое возмущение, создаваемое 3×2-краудионами, оставалось в определенном конусе позади него.

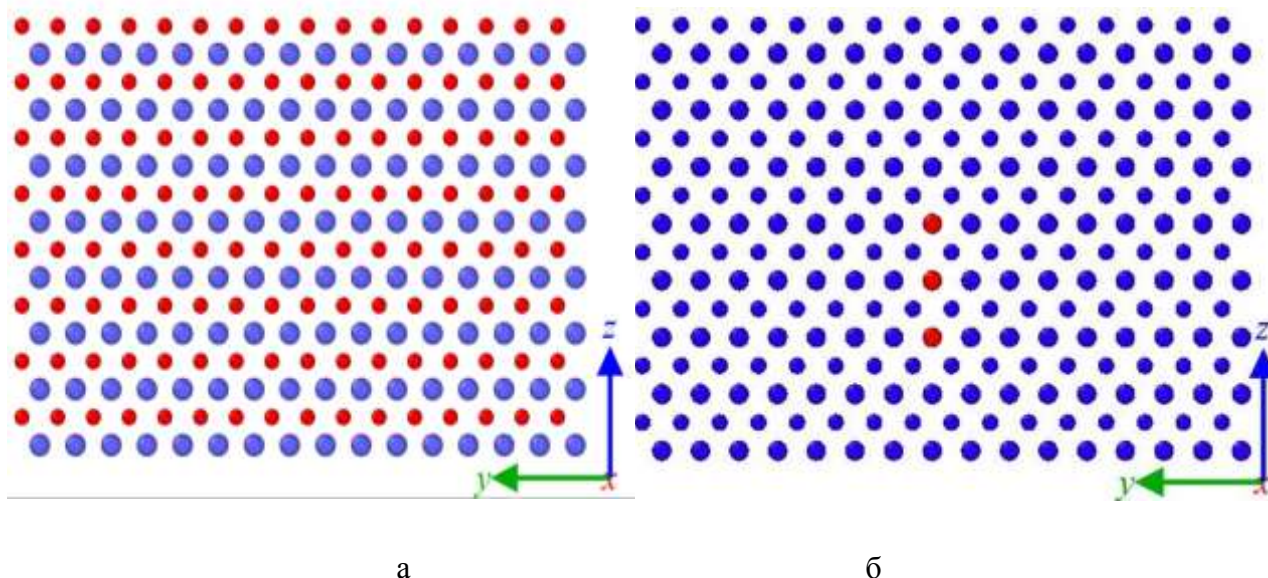


Рис. 1. Пример исследуемых конфигураций сверхзвуковых 3×2-краудионов. На (а) синим (красным) цветом показаны атомы, находящиеся на первой (второй) плоскости параллельной плоскости (y,z). На (б) показана вертикальная конфигурация краудионного кластера, где красным отмечены атомы, получившие начальные скорости вдоль оси x

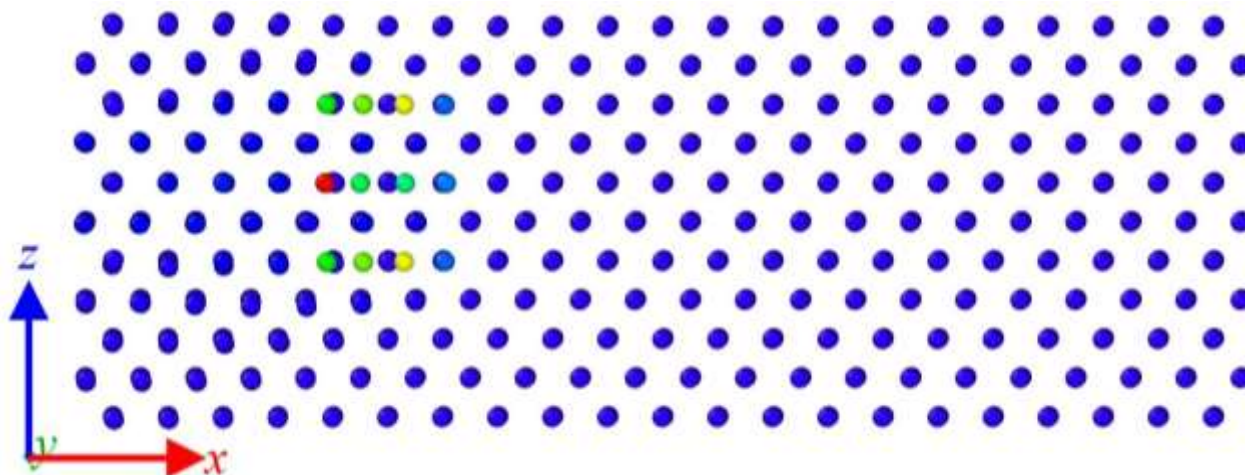


Рис. 2. Исследуемая вертикальная конфигурация сверхзвукового 3×2-краудиона на 1700 временном шаге. Синие (красные) атомы имеют минимальную (максимальную) энергию

В результате моделирования было обнаружено, что вертикальная конфигурация краудионного кластера сохраняет устойчивость с течением времени. В виду относительно слабого взаимодействия 2-краудионов, составляющих данный кластер, характер их движения



незначительно отличается от движения обычного 2-краудиона. На рис. 2 продемонстрирован момент движения сверхзвукового 3×2-краудиона с начальной скоростью 60 Å/ps при вертикальной конфигурации.

### Заключение

В данной работе было проведено молекулярно-динамическое моделирование вертикальной конфигурации сверхзвукового 3×2-краудиона с использованием ЕАМ-потенциала в кристаллической решётке платины. Отмечена устойчивость распространения вертикальной конфигурации, при которой 3×2-краудион движется с минимальными возмущениями, а динамика составляющих его 2-краудионов практически не отличается от того, как если бы они двигались свободно, не взаимодействуя друг с другом. Возникновение 3×2-краудионов может быть связано с процессом бомбардировки поверхности кристалла атомами или молекулами, что требует дальнейшего исследования.

### Литература

1. S.V. Dmitriev, N.N. Medvedev, A.P. Chetverikov, K. Zhou // *Phys. Status Solidi RRL*. 2017. 11. P. 1700298.
3. E.A. Korznikova, I.A. Shepelev, A.P. Chetverikov, S.Yu. Fomin, S.V. Dmitriev // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. P. 447.
1. 3. A.M. Bayazitov, E.A. Korznikova, I.A. Shepelev, P.V. Zakharov, S.V. Dmitriev // *Progress in Biomedical Optics and Imaging - Proc. SPIE*. 2020. 11459. P. 114590Z.
4. R.I. Babicheva, I. Evazzade, E.A. Korznikova, I.A. Shepelev, K. Zhou, S.V. Dmitriev // *Comp. Mater. Sci.* 2019. 163. P. 248.
5. E.A. Korznikova, I.R. Sunagatova, A.M. Bayazitov, A.S. Semenov, S.V. Dmitriev // *Letters on Materials*. 2019. 9(4). C. 386.
6. S.M. Foiles et al. // *Phys. Rev. B*. 1986. 33. P. 7983.
7. A. Stukowski // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2010. 18. P. 015012.

# МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ УПРОЧНЕННЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

А.И. Брилевский<sup>1</sup>, П.Н. Мягких<sup>1</sup>, М.Л. Линдеров<sup>1</sup>, Д.Л. Мерсон<sup>1</sup>, А.Ю. Виноградов<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>*Тольяттинский государственный университет, Тольятти*

<sup>2</sup>*Норвежский технологический университет, Трондхейм, Норвегия*

alexandrbril@yandex.ru

**Аннотация.** Сплавы магния выделяются благодаря их исключительному сочетанию высокой прочности, пластичности, легкого веса с естественной биосовместимостью и биodeградируемостью. В настоящей работе исследовано влияние термомеханической обработки на механические и коррозионно-усталостные свойства, а также сопротивление коррозии слабо-легированного сплава Mg-0,95Zn-0.16Ca, предназначенного для био-медицинского использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-19-00585.

## Введение

В настоящее время в медицине наблюдается стремительный рост использования биоразлагаемых и биосовместимых материалов. В связи с этим сплавы магния уже давно признаны высокоэффективными конструкционными материалами для медицинского применения благодаря их исключительному сочетанию высокой прочности, пластичности, легкого веса и низкого модуля Юнга с естественной биосовместимостью и резорбцией [1]. Однако резорбция играет двойственную роль в функционировании временных имплантатов, так как неконтролируемая деградация может привести к их преждевременному отказу или оказать неблагоприятное воздействие на окружающие ткани из-за избыточного выделения водорода. Таким образом, современная разработка временных металлических имплантируемых материалов обусловлена не только необходимостью улучшения механических характеристик, но и проблемами, возникающими при выполнении жестких требований к биосовместимости и контролируемой/настраиваемой скорости деградации в биологической среде [2]. Поэтому целью данного исследования является установление свойств биорезорбируемого сплава Mg-1Zn-0.16Ca после упрочнения.

## Материалы и методика

В качестве материала был выбран магниевый сплав следующего химического состава: 0,95%Zn, 0,16% Ca (S11). Сплав S11 исследовался в трех состояниях: литом, после всесторонней изотермическойковки (ВИК, 400-300 °С, 5 проходов), после ВИК и последующей изотермической прокаткой (ВИК+ИП, 300°С). Термомеханическая обработка производилась в Институте проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа. Средний размер зерна составил 200 мкм для сплава в литом состоянии, 3 мкм для сплава после ВИК, 2 мкм для сплава после ВИК+ИП. В коррозионных испытаниях одновременно участвовало по 3 образца каждого типа. Испытания заключались в выдержке образцов в коррозионной среде (растворе Рингера) в течение 7 дней. Установка обеспечивала непрерывную циркуляцию среды перистальтическим насосом LOIP и поддержание в ней температуры 37±1 С. Контроль рН проводился с использованием лабораторного иономера И-160М, а его поддержание на постоянном уровне 7,4±0,4 обеспечивалось системой автоматического впрыска корректирующей жидкости (раствор Рингера + 0,2% ортофосфорной кислоты) всякий раз, когда рН поднимался выше установленного предела. Таким образом, установка воспроизводила условия, аналогичные тем, каким сплав подвергался бы в человеческом теле. Измерение скорости коррозии производилось непрерывно по объему выделившегося водорода при помощи бюретки, а также дополнительно по завершению испытаний весовым методом. После испытаний продукты коррозии удалялись путем погружения на 30 секунд в специальный раствор в ультразвуковой ванне, затем промывались этиловым спиртом, сушились потоком воздуха и взвешивались на лабораторных весах с точностью до 0,0001 г.

Для проведения коррозионно-усталостных испытаний была собрана специальная установка на базе электромеханической испытательной машины Instron Electropuls E1000. В ней поддерживались те же условия что и в коррозионной установке. Общий вид установки показан на рисунке 1. Для исключения возможности возникновения гальванопар между захватами и испытуемым образцом, захваты и ячейка с коррозионной средой были выполнены из полимерных материалов. Испытания проводились при симметричном цикле нагружения ( $R=-1$ ) с постоянной амплитудой напряжений  $\Delta\sigma/2$  в цикле и с частотой 80 Гц. Механические свойства проводили в испытаниях на одноосное растяжение, выполненных на электромеханической испытательной машине Instron Electropuls E1000 при номинальной скорости деформации  $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре на воздухе. Все образцы шлифовались на наждачной бумаге P2500, промывались в ультразвуковой ванне в ацетоне, сушились потоком холодного воздуха. Геометрия всех образцов представлена на рис 2.

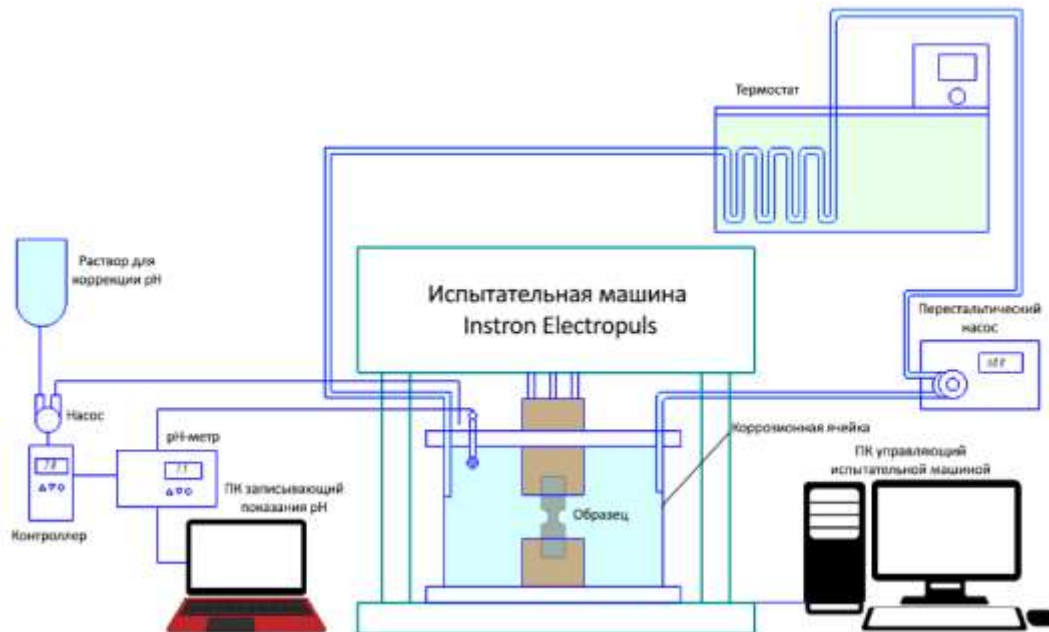


Рис. 1. Установка для усталостно-коррозионных испытаний биорезорбируемых магниевых сплавов

## Результаты

Образцы с мелкозернистой структурой показали довольно низкую скорость коррозии:  $1,11 \pm 0,24$  мм/год ( $1,8 \pm 0,5$  мм/год по весовому методу) для сплава после ВИК,  $1,33 \pm 0,26$  мм/год ( $1,75 \pm 0,26$  мм/год по весовому методу) для сплава после ВИК+ИП. При этом следует отметить, что в обоих случаях скорость коррозии была постоянной на протяжении всего времени испытания. Совершенно иная картина наблюдается для сплава в литом состоянии: его скорость коррозии в несколько раз выше:  $8,52 \pm 1,35$  мм/год ( $7,64 \pm 0,7$  мм/год по весовому методу), кроме того, она непрерывно возрастает на всем периоде испытания, придавая кривой выхода водорода параболический вид. Гистограмма скорости коррозии представлена на рисунке 3. По результатам механических испытаний на одноосное растяжение (Рис. 4), можно заключить следующее. Образец S11 в литом состоянии демонстрирует относительно высокое удлинение при растяжении 22%, однако его прочностные свойства низкие. Обе используемые обработки (ВИК и ВИК+ИП) способствуют значительному улучшению всех механических свойств: предел прочности достигает 200 и 260 МПа при относительном удлинении 25% и 21% соответственно, что находится на уровне лучших деформируемых сплавов магния. Серийные коррозионно-усталостные испытания проводили при постоянной амплитуде напряжений с определением количества циклов до разрушения. Экспериментальные точки для всех исследуемых сплавов приведены на рисунке 5 в логарифмических координатах. Путем линейной аппроксимации экспериментальных данных

определяли условный предел выносливости на базе 2 млн циклов, который для ВИК, ВИК+ИП и литого состояний соответственно составил  $60 \pm 5$  МПа,  $85 \pm 5$  МПа и  $35 \pm 5$  МПа.

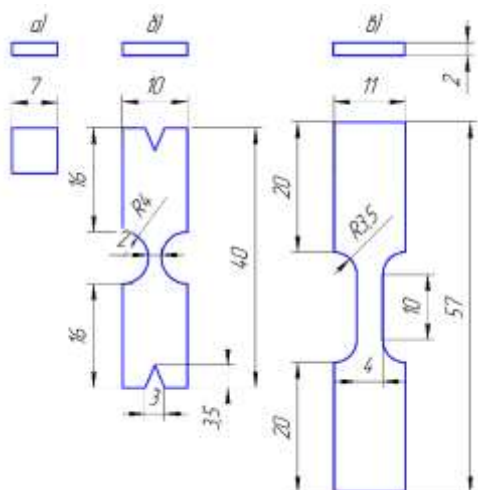


Рис. 2. Геометрия и размеры образцов для: а) коррозионных; б) коррозионно-усталостных; в) механических испытаний

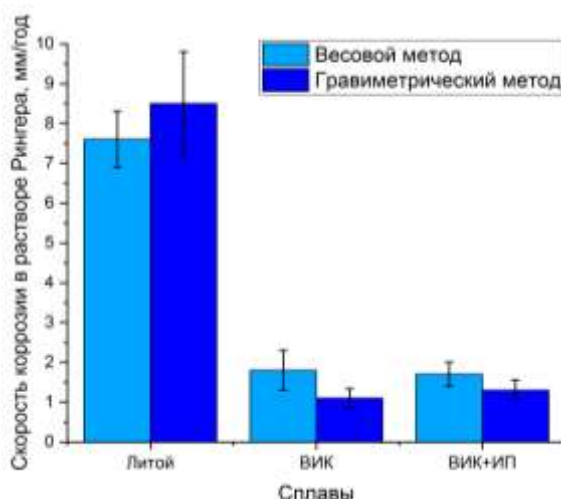


Рис. 3. Гистограмма скорости коррозии в растворе Рингера

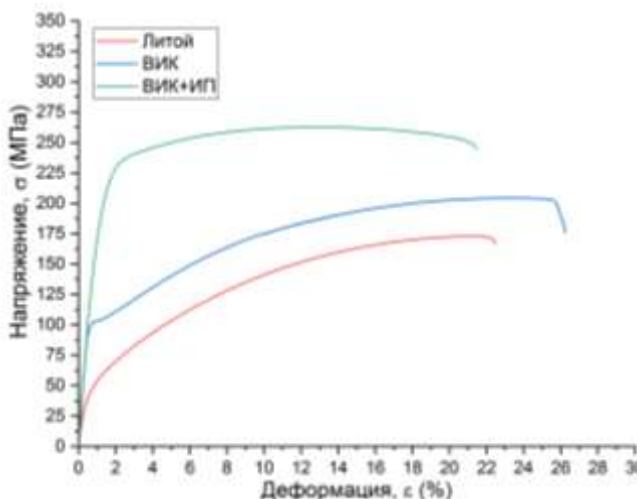


Рис. 4. Геометрия и размеры образцов для: а) коррозионных; б) коррозионно-усталостных; в) механических испытаний

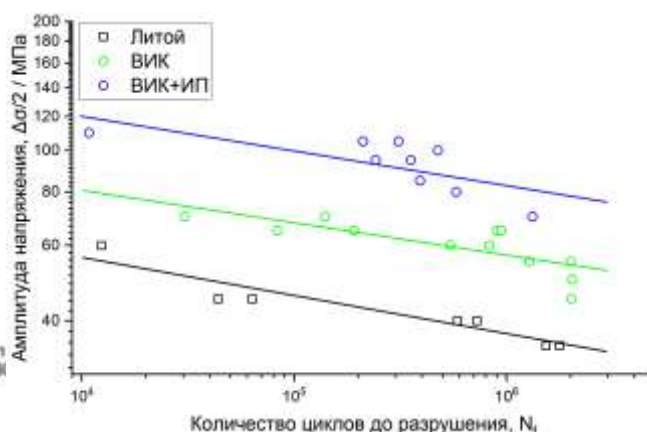


Рис. 5. Диаграммы растяжения условно высоколегированных сплавов

## Выводы

Деформационная обработка биорезорбируемого сплава Mg-0,95Zn-0.16Ca, позволяет получить превосходный баланс между прочностью, пластичностью и коррозионной стойкостью. Максимальным сопротивлением усталости в биологически активной среде обладает сплав подвергнувшийся ВИК+ИП, для которого условный предел выносливости составляет  $\sim 85$  МПа, что является очень хорошим показателем для такого малолегированного магниевого сплава.

## Литература

- Li, X.; Liu, X.; Wu, S.; Yeung, K.W.K.; Zheng, Y.; Chu, P.K. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface. *Acta Biomater.* 2016, 45, 2–30, DOI:10.1016/j.actbio.2016.09.005.
- Merson, D., Brilevsky, A., Myagkikh, P., Tarkova, A., Prokhorikhin, A., Kretov, E., Frolova, T., Vinogradov, A., The functional properties of Mg-Zn-X biodegradable magnesium alloys, (2020) *Materials*, 13 (3), № 544, DOI: 10.3390/ma13030544.

# ВЛИЯНИЕ АККУМУЛИРУЮЩЕЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ СТ10

**И.А. Рамазанов<sup>1</sup>, Д.В. Гундеров<sup>1,2</sup>, В.В. Астанин<sup>1</sup>, А.В. Шарафутдинов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа

<sup>2</sup> Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа

ilnar.ramazanov@ya.ru

**Аннотация.** Исследовано влияние накапливающей интенсивной пластической деформации кручением на структуру стали 10. Установлено, что после накапливающей ИПДК происходит более сильное измельчение структуры ст. 10, по сравнению со стандартной ИПДК с тем же количеством оборотов.

## Введение

В последние два десятилетия большой интерес вызывает новый подход повышения свойств металлических материалов за счет формирования в них ультрамелкозернистых (УМЗ) структур, используя методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [1]. К УМЗ материалам относятся поликристаллические материалы с размерами зёрен менее 1 мкм и имеющие преимущественно большеугловые границы зерен [1]. Образование таких структур возможно при достижении очень больших деформаций ( $\epsilon \geq 4-6$ ) при относительно низких температурах (Типд  $\leq 0.4$  Тпл) в условиях высоких придавлений. Достигать наиболее высокие степени деформации позволяет интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) [1]. Ранее был выполнен ряд работ по влиянию ИПДК на различные стали, в частности [1-3]. Однако известно, что на твердых металлических материалах реально достигаемая степень деформации при ИПДК значительно меньше ожидаемой, что обусловлено эффектом «проскальзывания» [4]. В [4] предложена новая методика – «аккумулирующая интенсивная пластическая деформация кручением», которая позволит на твердых металлических материалах достигать заведомо более высоких степеней деформации, чем обычная схема ИПДК.

## Методика и результаты исследований

Целью данной работы является изучение структуры малоуглеродистой стали 10 после обычной и накапливающей ИПДК.

Химический состав исследуемой стали 10 : Fe (основа), С 0.1 вес %, др. примеси (Mn, Si, Ni) 0.5 вес. %.

ИПДК проводилась на бойках диаметром 10 мм с канавкой глубиной 0.3 мм под давлением 6 ГПа при комнатной температуре. Два диска были подвергнуты обычному ИПДК 5 и 11 оборотов. Один образец подвергнут накапливающей ИПДК - на первом этапе образец подвергался ИПДК с  $n=2$  оборота наковален. Затем образец ломался на 4 части, части складывались в стопку на бойки, проводилась осадка стопки и снова ИПДК с  $n=2$ . И так проведено 4 цикла. В результате деформация кручением суммировалась с деформацией осадкой (около 75 % на каждом этапе). На конечном этапе образец подвергся ИПДК  $n=3$ . Итого суммарное число оборотов накапливающей ИПДК составило  $n\Sigma= 11$  и был получен цельный образец-диск..

Анализ результатов ПЭМ исследований ст. 10 после ИПДК  $n=5$ ,  $n=11$  и накапливающего ИПДК  $n=11$  показывает: На электронограмме в ст. 10 после обычного ИПДК  $n=5$ ,  $n=11$  по кольцу имеется несколько крупных размытых рефлексов, а также отдельные более мелкие точки (Рис. 1 и Рис. 2). Общий вид электронограммы свидетельствует об измельчении структуры. Однако на электронограмме «аккумулирующей ИПДК  $n=11$ » рефлексы более мелкие, более многочисленны и распределяются по кольцу более однородно, что свидетельствует о более мелкой структуре «аккумулирующей ИПДК  $n=11$ » (Рис. 3). Вид ПЭМ светлое поле с более мелкими элементами так же свидетельствует о более мелкой структуре состояния «аккумулирующей ИПДК  $n=11$ ».

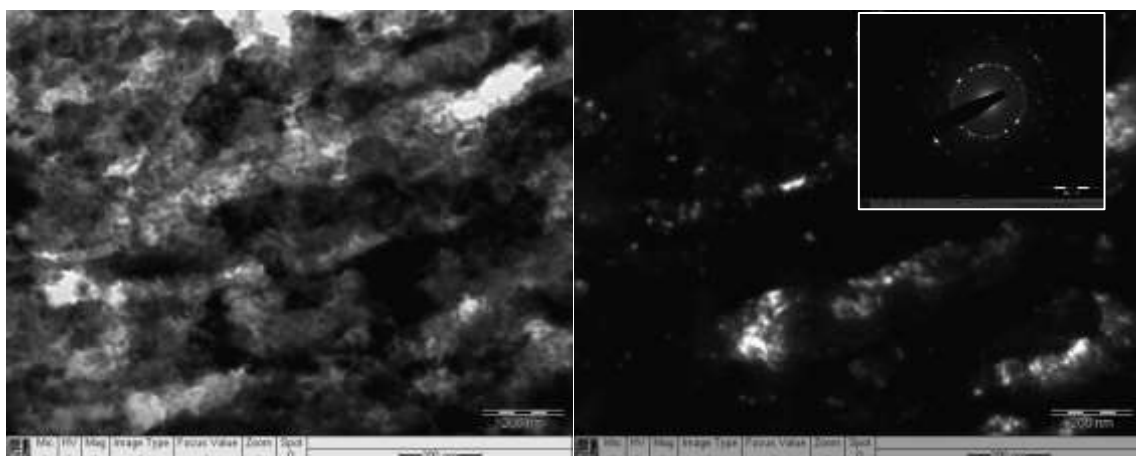


Рис 1. Структура ст.10 после ИПДК n=5. Светлое и темное поля электронограмма

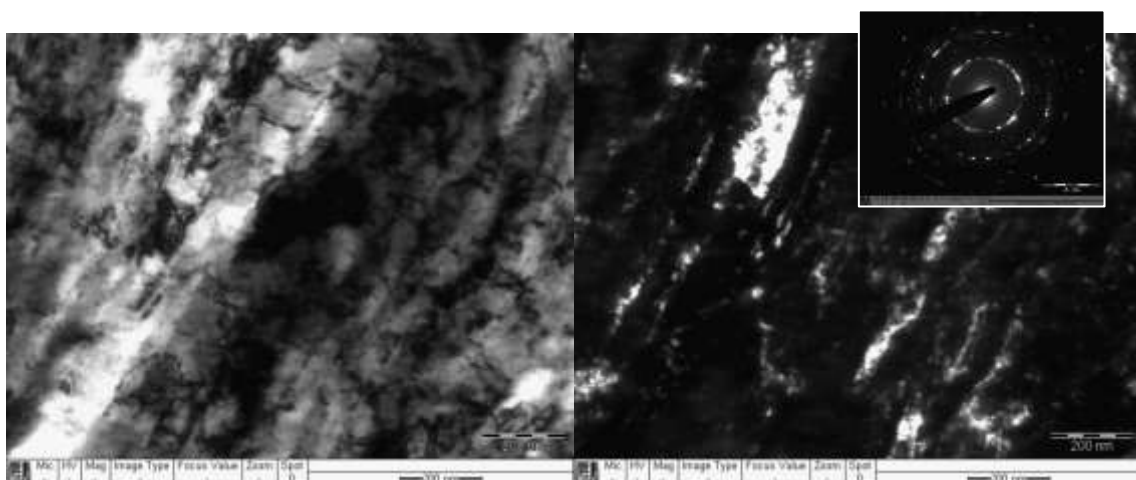


Рис 2. Структура ст.10 после ИПДК n=11. Светлое и темное поля электронограмма

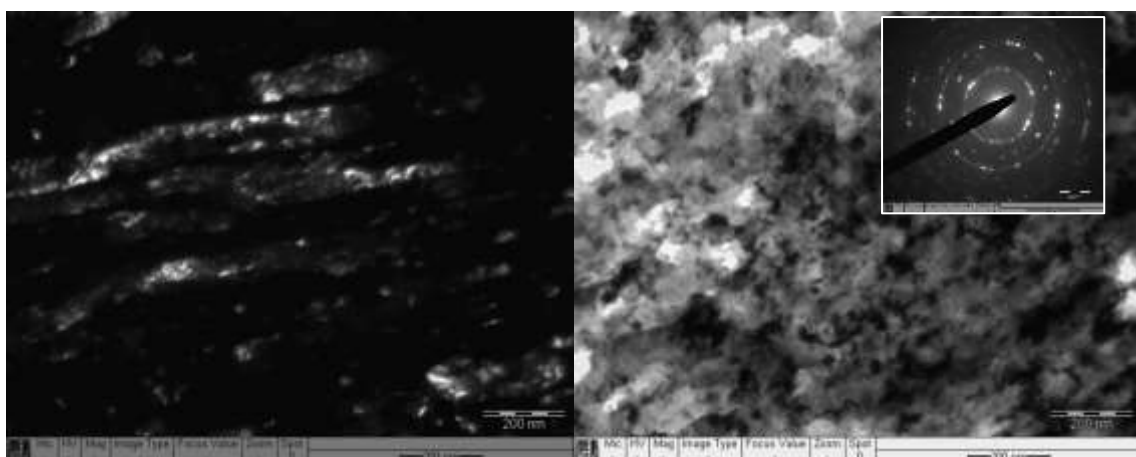


Рис. 3. Структура ст.10 после аккумулирующего ИПДК n=11. Светлое поле и темное поля электронограмма

В ПЭМ темном поле (ТП) ст. 10 ИПДК n=11 наблюдается измельченная структура с размером отдельных фрагментов около 200 нм. Структуру сложно анализировать, поскольку она измельченная, сильно наклепана и неоднородна. Однако в ПЭМ ТП состояния «аккумулирующей ИПДК n=11» размер фрагментов (зерен) светящихся в темном поле составляет около 50 нм.

Результаты измерения микротвердости по Виккерсу приведены в таблице 1. Измерения проводились на автоматическом микротвердомере DuraScan-50 при нагрузке HV 0,025 при стандартной выдержке в 10 с.

Таблица 1. Результаты измерения микротвердости

Состояние	Значение микротвердости Н <sub>v</sub>		
	Центр образца	Середина радиуса	Периферия образца
Исходное	227		
ИПДК 5 об.	344	371	492
ИПДК 11 об.	425	662	735
АК ИПДК 11 об.	729	736	807

Анализ результатов измерения показал, что увеличение количества оборотов приводит к увеличению значения микротвердости. Применение аккумулялирующей ИПДК вместо классической приводит к общему повышению Н<sub>v</sub>, а так же позволяет повысить микротвердость на периферии и в середине радиуса.

Согласно данным РСА, ИПДК n=11 приводит к измельчению структуры (уменьшению ОКР) и значительному росту плотности дислокаций по сравнению с исходным состоянием и ИПДК n=5. АК ИПДК n=11 приводит к формированию ОКР с более меньшим размером (21 нм) и дополнительному росту плотности дислокаций ( $8,7 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ ). Результаты проведения РСА приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты проведения РСА.

Состояние	Параметр решетки, нм	ОКР, нм	Иск.реш., %	Плотн. дисл, $10^{15} \text{ м}^{-2}$
Исходное	2.86918(2)	118	0,15	0,8
ИПДК 5 об.	2.86991	25	0,35	2,8
ИПДК 11 об.	2.87187(8)	24	0,62	5,6
АК ИПДК 11 об.	2.87279(7)	21	0,73	8,7

### Выводы

При аккумулялирующей ИПДК происходит заметно более сильное измельчение структуры ст. 10, по сравнению со стандартной ИПДК с тем же количеством оборотов.

### Литература

1. Валиев Р.З., И. В. Александров, Логос, с. 272 (2000)
2. Yu. Ivanisenko, W. Lojkowski, R.Z. Valiev, H.J., Acta Materialia, Fecht №6, сс. 5555-5570
3. Ганеев А.В., Особенности формирования сегрегаций и карбидов железа на границах зерен и механизмы упрочения в ультрамелкозернистых углеродистых сталях, полученных интенсивной пластической деформацией кручением, Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, (2019)
4. 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, Journal Materials Letters **261**, (2020)

# СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АУСТЕНИТНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЯХ ПРИ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ

П.А. Скорынина<sup>1</sup>, А.В. Макаров<sup>2</sup>, Е.Г. Волкова<sup>2</sup>, А.Л. Осинцева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург*

<sup>2</sup> *Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург*  
polina.skorynina@mail.ru

**Аннотация.** В работе рассмотрены особенности структурно-фазового состояния аустенитных сталей, подвергнутых фрикционной обработке скользящим индентором. Фрикционная обработка формирует высокодисперсные (нано- и субмикроструктурные) аустенитные структуры в поверхностном слое стали 03X16N14M3T и мартенситно-аустенитные структуры в поверхностном слое стали 12X18N10T. Установлено, что упрочнение стали 03X16N14M3T реализуется за счет зернограницного и дислокационного механизмов упрочнения, активизация которых происходит при формировании высокодисперсного аустенита. В упрочнении стали 12X18N10T при фрикционной обработке значительную роль играет формирование 70 об.% высокодисперсного мартенсита деформации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и БРФИ № 20-58-00057 Бел\_а, и в рамках государственных заданий ИМАШ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020790148-1, ИФМ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020190116-6.

## Введение

Аустенитные хромоникелевые стали отличаются своей технологичностью и высокой коррозионной стойкостью в широком диапазоне агрессивных сред [1]. Благодаря этому они являются одним из наиболее востребованных конструкционных материалов в химической, нефтегазодобывающей и медицинской отраслях промышленности, а также в тепловой и атомной энергетике. Основными недостатками, ограничивающими область применения аустенитных нержавеющей сталей, являются их низкие прочностные характеристики и износостойкость [2, 3]. Традиционно для устранения указанных недостатков применяют методы деформационного упрочнения, химико-термические и комбинированные обработки [4-6].

Фрикционная обработка является одним из эффективных методов упрочнения и повышения износостойкости термически неупрочняемых хромоникелевых аустенитных сталей с разной степенью стабильности аустенита [7, 8]. Кроме того фрикционная обработка может использоваться в качестве финишной операции обработки изделий из склонных к схватыванию аустенитных сталей, поскольку формирует поверхность высокого качества с низкими значениями параметра шероховатости [9, 10].

Представляет интерес рассмотреть особенности структурно-фазового состояния аустенитных сталей с различным содержанием никеля (~10 и 14 мас.%), стабилизирующего аустенит к деформационному  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -превращению, после проведения фрикционной обработки. Поскольку на антикоррозионные свойства аустенитных сталей могут влиять различные факторы, в том числе наличие второй фазы (мартенсита деформации) в структуре [11], а также уровень дисперсности структурных составляющих [12].

Таким образом, целью настоящей работы явилось изучение влияния фрикционной обработки на структуру и фазовый состав аустенитных хромоникелевых сталей с различной степенью стабильности к деформационному превращению.

## Методика эксперимента

В работе проведен сравнительный анализ структуры и фазового состава аустенитных сталей 12X18N10T и 03X16N14M3T, подвергнутых фрикционной обработке. Химический состав исследуемых сталей приведен в табл. 1.



Табл. 1. Химический состав сталей, мас. %

Сталь	C	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	Mo	Co	Nb	Cu	P	S	V
12X18H10T	0,10	17,72	10,04	0,63	1,33	0,57	0,23	0,064	0,014	0,057	0,031	0,014	-
03X16H14M3T	0,03	15,69	14,17	1,17	0,25	0,64	2,67	0,027	0,004	0,108	0,030	0,008	0,043

Фрикционную обработку сталей проводили полусферическим индентором из синтетического алмаза в безокислительной среде аргона. Сталь 12X18H10T обрабатывали при количестве сканирований индентором  $n=11$  и нагрузке на индентор  $P=392$  Н, а сталь 03X16H14M3T подвергали фрикционному нагружению при  $n=7$  и  $P=294$  Н. Меньшие нагрузка и число сканирований индентором при фрикционной обработке стали 03X16H14M3T объясняются развитием на поверхности указанной стали схватывания при использовании нагрузки на индентор  $P=392$  Н. Структуру исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-200CX с применением механического и электролитического утонения заготовок (фольг). Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 в  $\text{CrK}$ -излучении.

### Структура и фазовый состав

Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1), в поверхностном слое исследуемых сталей при фрикционной обработке формируются фрагментированные субмикроструктурные (с размером кристаллитов более 100 нм) и нанокристаллические (с размерами кристаллитов менее 100 нм) смешанные мартенситно-аустенитные структуры (в поверхностном слое метастабильной аустенитной стали 12X18H10T) и аустенитные структуры (в поверхностном слое деформационно-стабильной аустенитной стали 03X16H14M3T).

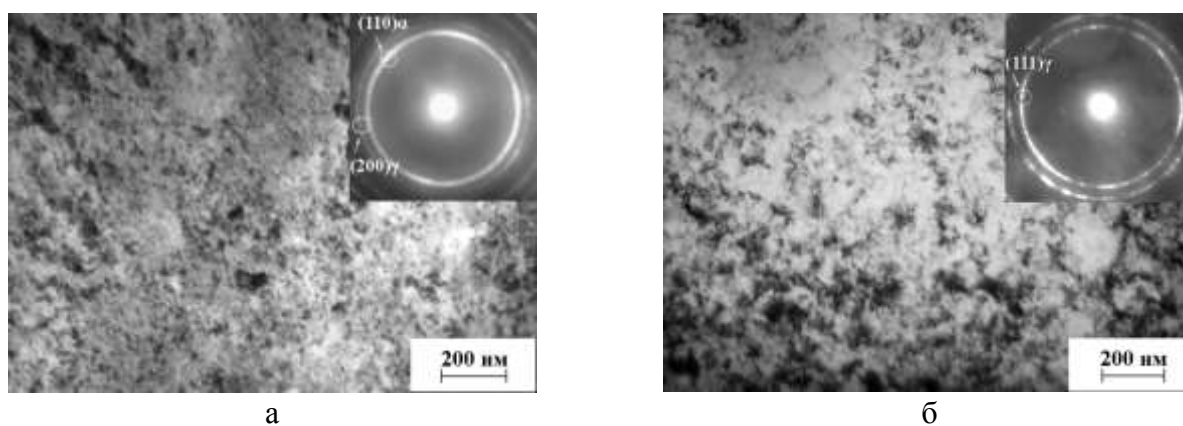


Рис. 1. Структура поверхностного слоя образцов из аустенитных сталей 12X18H10T (а) и 03X16H14M3T (б) после фрикционной обработки: светлопольное изображение и микродифракция

Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что на поверхности стали 12X18H10T интенсивно развивается деформационное  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -превращение. Доля мартенсита деформации в поверхностном слое составила  $\sim 70$  об.%, что свидетельствует о метастабильности стали. На поверхности стали 03X16H14M3T доля мартенсита деформации не превышает 2 об.%. Таким образом, сталь обладает повышенной деформационной стабильностью даже в условиях интенсивной пластической деформации при фрикционной обработке.

В работах [6, 9] показано, что после проведения фрикционной обработки значения поверхностной твердости обеих сталей находятся на близком уровне 710 HV 0,025 (для стали 12X18H10T) и 720 HV 0,025 (для стали 03X16H14M3T), несмотря на пониженную нагрузку и меньшее число сканирований индентором. Основной вклад в упрочнение стали 03X16H14M3T вносят зернограницный и дислокационный механизмы упрочнения, которые активизируются при формировании нано- и субмикроструктурного аустенита. В случае фрикционной обработки стали 12X18H10T значительный вклад в упрочнение вносит формирование высокодисперсного мартенсита деформации в структуре тонкого поверхностного слоя.

### Заключение

Методом просвечивающей электронной микроскопии в поверхностном слое аустенитных хромоникелевых сталей, подвергнутых фрикционной обработке, выявлены нанокристаллические и субмикроструктурные аустенитные (в стали 03X16H14M3T) и смешанные мартенситно-аустенитные (в стали 12X18H10T) структуры. Это подтверждается данными рентгеноструктурного фазового анализа.

Показано, что в условиях проведения наноструктурирующей фрикционной обработки упрочнение стали 03X16H14M3T реализуется за счет зернограницного и дислокационного механизмов упрочнения аустенита, а упрочнению стали 12X18H10T в значительной степени способствует протекание деформационного  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -превращения.

### Литература

1. Д.Г. Туфанов. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов. М.: Металлургия, 1990. 319 с.
2. M.F. McGuire. Stainless steels for design engineers. ASM International, 2008. 296 p.
3. W. Qin, J. Kang, J. Li, W. Yue, Y. Liu, D. She, Q. Mao, Y. Li // Materials. 2018. V. 11. Is. 10. Art. 1839.
4. В.П. Кузнецов, А.В. Макаров, А.Л. Осинцева, А.С. Юровских, Р.А. Саврай, С.А. Роговая, А.Е. Киряков // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 11. С. 16-26.
5. А.В. Макаров, П.А. Скорынина, Е.Г. Волкова, Осинцева А.Л. // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 12. С. 1257-1264.
6. П.А. Скорынина, А.В. Макаров, А.И. Меньшаков, А.Л. Осинцева // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2019. Т. 21. № 2. С. 97-109.
7. А.В. Макаров, П.А. Скорынина, А.Л. Осинцева, А.С. Юровских, Р.А. Саврай // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2015. № 4 (69). С. 80-92.
8. А.В. Макаров, П.А. Скорынина, Е.Г. Волкова, А.Л. Осинцева // Металловедение и термическая обработка металлов. 2019. № 12. С. 21-24.
9. А.В. Макаров, П.А. Скорынина, А.С. Юровских, А.Л. Осинцева // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. №12. С. 1300-1311.
10. R.A. Savrai, A.V. Makarov, I.Yu. Malygina, S.A. Rogovaya, A.L. Osintseva // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2017. № 5. P. 43-62.
11. T. Balusamy, T. S. N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, I.S. Park, M. H. Lee // Corrosion Science. 2013. V. 74. P. 332-344.
12. Y.W. Hao, B. Deng, C. Zhong, Y.M. Jiang, J. Li // Journal of Iron and Steel Research International. 2009. V. 16. Is. 2. P. 68-72.

# ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА НА ЕГО СОРБЦИОННУЮ ЁМКОСТЬ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**Н.Г. Апкадилова<sup>1</sup>, К.А. Крылова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Башкирский государственный университет, Уфа*

<sup>2</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

apkadirovanerkes@gmail.com

**Аннотация.** Рассматривается влияние размера углеродных чешуек скомканного графена на физическую сорбцию водорода. С помощью молекулярно-динамическое моделирование с использованием бесплатного программного пакета LAMMPS со встроенным межатомным потенциалом AIREBO установлено, что сорбция скомканного графена тем выше, чем больше удельная площадь поверхности. В данной работе чешуйки скомканного графена из нанотрубок с хиральностью (15,15) обладают наибольшей сорбцией водорода, чем с хиральностью (7,7). Разница составила около 10% при выдержке в течении 20 пс при 77 К и степени сжимающей деформации 0,8.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН.

## Введение

Благодаря своим уникальным свойствам углеродные материалы широко применяются во многих отраслях промышленности. Сегодня достаточно много теоретических и экспериментальных работ посвящены изучению данных материалов. Трехмерные материалы на основе графена, в том числе и скомканный графен (СГ), обладают высокой удельной площадью поверхности и пористостью [1]. Эти свойства открывают возможность применения таких структур в водородной энергетике в качестве среды для хранения и транспортировки водорода [2].

Во многих теоретических и экспериментальных работах установлено, что сорбционная ёмкость скомканного графена может быть увеличена за счет гидростатического сжатия структуры и снижения температуры [3]. Однако кроме приведенных факторов, на сорбцию водорода может оказывать влияние и размер структурных элементов СГ, поскольку, чем меньше хиральность углеродных чешуек, из которых он состоит, тем больше будет пористость структуры.

В связи с вышесказанным, целью данной работы является исследование методом молекулярной динамики влияния размера углеродных чешуек скомканного графена на физическую сорбцию водорода.

## Материалы и методика моделирования

Скомканный графен представляет собой трехмерные чешуйки графена, связанные между собой силами Ван-дер-Ваальса. На рис. 1 (а) и (б) представлены исходные структуры СГ, отличающиеся диаметром углеродных чешуек. Чешуйки меньшего диаметра созданы из углеродных нанотрубок хиральностью (7,7), а большего - (15,15) (рис. 1 (а) и (б) соответственно), но их длина не отличалась и была равна 2,5 нм. Для удобства, обозначим скомканный графен с меньшим и большим диаметром чешуек СГ (7,7) и СГ (15,15) соответственно. Во внутреннюю полость чешуек графена помещалось 224 и 10 314 атомов водорода для СГ (7,7) и СГ (15,15) соответственно (атомы темного цвета на рис. 1). Для уплотнения структур скомканного графена применялось гидростатическое сжатие до степени деформации  $\varepsilon = 0,8$  при температуре 0 К. Процесс разводораживания скомканного графена исследовался при температурах 77 и 300 К.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием общедоступного и широко применяемого программного пакета LAMMPS. Для описания межатомного взаимодействия использовался многочастичный потенциал Airebo [4], который неоднократно эффективно применялся при изучении деформационных процессов в

трехмерных углеродных структурах, а также при исследовании разводороживания углеродных структур [3].



Рис. 1. Исходная структура скомканного графена с разной хиральностью структурных элементов: (а) УНТ (7,7) и (б) УНТ (15,15). Длина УНТ составляла 2,5 нм.

### Результаты моделирования

На рис. 2 представлены кривые зависимости изменения объемной плотности водорода  $\rho_v/\rho_{v0}$  (где  $\rho_{v0}$  – начальная объемная плотность водорода) в СГ (7,7) и СГ (15,15) при температуре 77 К (а) и 300 К (б) соответственно. Видно, что при температуре 77 К разводороживание структур СГ идет медленнее, чем при 300 К. Это связано с тем, что при 77 К атомы водорода связаны с поверхностью СГ силами Ван-дер-Ваальса (рис. 3 (а)-(г)), что затрудняет выход водорода из структуры графена. Тепловые колебания атомов при 300 К легко разрывают силы Ван-дер-Ваальса, приводя к быстрому разводороживанию структуры (рис. 2 (б) и рис. 3 (д)-(з)).

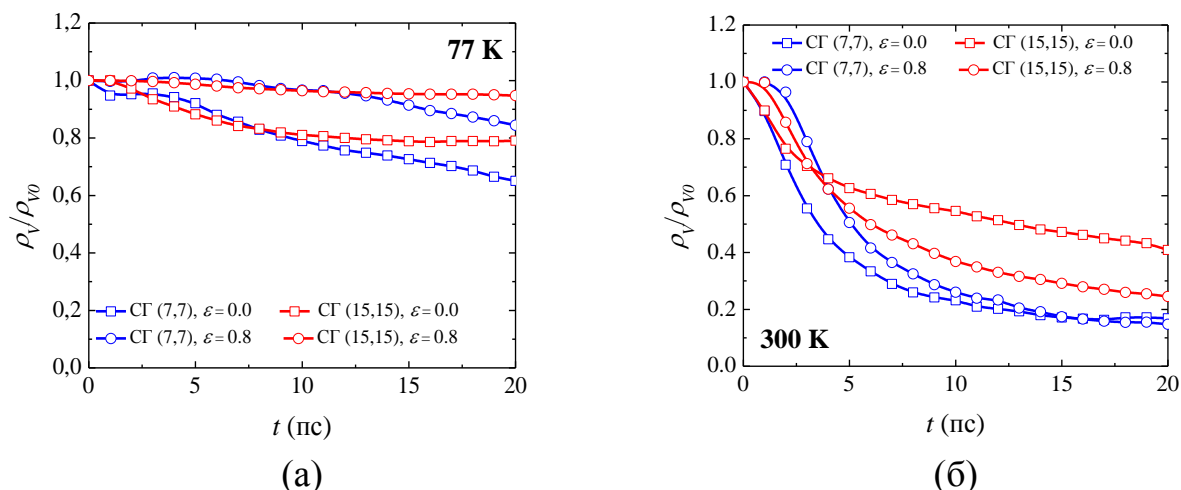


Рис. 2. Изменение относительной величины объемной плотности водорода в СГ (7,7) и СГ (15,15) с разной степенью сжатия при 77 и 300 К

Как видно из рис. 2 объемная плотность водорода выше у СГ (15,15) независимо от температуры при которой происходит процесс разводороживания структуры. В связи с тем, что удельная площадь поверхности СГ (15,15) выше, чем СГ (7,7), поэтому количество водорода, осевшего на поверхности графена за счет сил Ван-дер-Ваальса, больше. Как и в работе [3] из рис. 2 (а) видно, что гидростатическое сжатие приводит к замедлению процесса разводороживания структуры СГ при 77 К.

## Заклучение

Методом молекулярной динамики установлено, что сорбционная ёмкость скомканного графена зависит от геометрического размера его структурных элементов, чем больше удельная площадь поверхности чешуек скомканного графена, тем выше его физическая сорбция. Объёмная плотность водорода СГ (15,15) на 10% выше, чем СГ (7,7) при выдержке в течении 20 пс при 77 К и степени сжатия 0,8. На сорбцию водорода также оказывает влияние снижение температуры и гидростатическое сжатие.

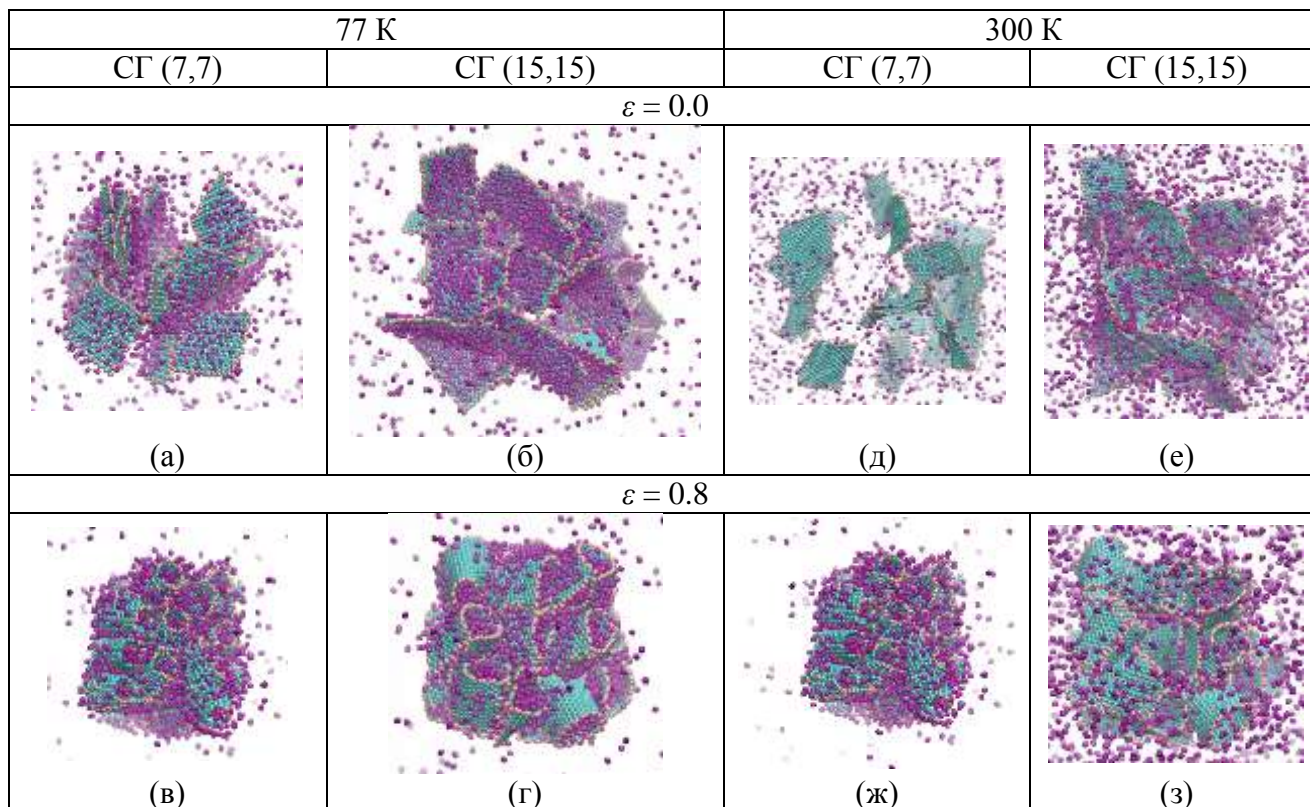


Рис. 3. Структура СГ (7,7) и СГ (15,15) с разной степенью гидростатического сжатия при выдержке в течение 20 пс при 77 и 300К

## Литература

1. L. Zhang, F. Zhang, X. Yang et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1408.
2. D. Broom, C. Webb, G. Fanourgakis, et al. // Int. J. Hydrogen Energy 2019. P. 15-44.
3. K.A. Krylova, J.A. Baimova, I.P. Lobzenko, A.I. Rudskoy // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2020. 583, 412020.
4. S. Stuart, A. Tutein, J. Harrison. Chem J. Phys/ Journal of Chemical Physics. 2000. № 14, pp. 6472.

# ИССЛЕДОВАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ГРАФИТИЗИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА ЧУГУНА КАРБИДОМ КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОТЛИВОК ИЗ СЕРОГО ЧУГУНА

Д.А. Болдырев<sup>1</sup>, С.И. Платов<sup>2</sup>, М.В. Харченко<sup>2</sup>, О.Р. Латыпов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Тольяттинский государственный университет, Тольятти*

<sup>2</sup>*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,  
Магнитогорск  
latolegraf@list.ru*

**Аннотация.** Рассмотрены материалы, применяемые для предварительной графитизирующей обработки расплава чугуна (предмодифицирования), из которых карбид кремния обладает наибольшим технико-экономическим преимуществом. Проанализированы особенности графитизирующего влияния карбида кремния в процессе подготовки расплава серого чугуна на его структуру и свойства в стандартных цилиндрических пробах и отливках дисков сцепления. Показано, что его графитизирующее воздействие на расплав чугуна начинает частично проявляться уже на стадии печного введения и усиливает действие основного графитизирующего модификатора при последующей ковшевой обработке в результате снижения содержания в микроструктуре междендритного графита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZRU-2020-0011).

## Введение

Промышленные чугунолитейные цеха в своей практике достаточно часто сталкиваются с проблемой «омертвения» расплава чугуна при изготовлении отливок, под которым подразумевается его передержка в печах ожидания (миксерах) свыше 2-х часов без выдачи в силу множества организационных и технических проблем. Под «омертвлением» понимается существенное ухудшение восприимчивости расплава чугуна к графитизирующему модифицированию при уменьшении исходного количества центров зарождения графитных включений (ЦЗГВ), поступивших в него из шихтовых материалов (науглераживателя, ферросплавов и возврата чугуна собственного производства (ВСП)) [1,2].

Помимо таких факторов как время выдержки выплавленного металла до заливки и исходные шихтовые материалы, также немаловажным фактором является и тип плавильного агрегата, используемого в литейном цехе.

На практике при выплавке чугуна в условиях чугунолитейного производства АО «АВТОВАЗ», анализируя его склонность к отбелу путём заливки клиновой пробы (cold test) в ходе модифицирования, расход графитизирующего модификатора при ковшевой обработке расплава с индукционной тигельной печи (ИТП) составляет 0,3%, тогда как при ковшевой обработке расплава с ЭДП – увеличивается вдвое. Данное различие связано с особенностями процессов выплавки в ЭДП (контуры, газы в металле, неоднородном перегреве шихты, уменьшающем количество ЦЗГВ и т.д.), снижающих склонность чугуна к модифицированию и, как следствие, вызывающих появление междендритного графита и карбидов.

Получение как минимум исходных показателей свежеразплавленного расплава чугуна после его вынужденной передержки более 2-х часов достигается путём «оживления», то есть искусственного привнесения в него дополнительных ЦЗГВ непосредственно перед операцией графитизирующего модифицирования. Причём в операции «оживления» нуждается передержанный расплав чугуна, модифицируемый по любой из существующих технологий – как обрабатываемый графитизирующим модификатором на поздней стадии по наиболее прогрессивной и современной технологии – на струю в процессе заливки литейных форм, так и, в особенности, на более ранней стадии – в процессе перелива из печи ожидания (миксера) в разливочный ковш [3]. Последняя технология является более традиционной и наиболее широко применяемой в большинстве чугунолитейных производств, главным недостатком которой является увядание эффекта графитизирующего модифицирования в

процессе разливки расплава чугуна по литейным формам. Традиционно обозначенная проблема решается путём обработки расплава чугуна предмодификаторами – в западной практике это материал на основе ФС65 Preseed® (ф. Elkem, Норвегия) с добавками циркония, алюминия и кальция, в отечественной – материал на основе ФС45 Refloy® (ТУ 14-5-248-01, ООО «НПП Технология», г. Челябинск), где вместо циркония введены магний, РЗМ и плавиковый шпат.

### **Использование карбида кремния (SiC)**

Однако наиболее экономически и технически целесообразным является использование для «оживления» передержанного расплава чугуна металлургического карбида кремния (SiC), в особенности отходами его основного производства в виде боя и лома карборундовых камней, являющимся вторичным сырьевым материалом, обладающим ценными металлургическими свойствами при сравнительно низкой цене [4,5].

Исследование графитизирующей способности карбида кремния в виде боя и лома карборундовых камней с содержанием чистого SiC 95% за счёт создания устойчивых ЦЗГВ проводилось на стадии доводки расплава чугуна в дуплекс-процессе при его переливе из ЭДП в ИТП ожидания (миксер). Время выполнения каждой плавильной операции и состав шихтозавалки приведены в табл. 1.

При переливе на жёлоб введено 50 кг 95%-го карбида кремния. Отмечается визуальное окончание процесса его усвоения после перелива без увеличения шлакообразования. После чего произведена очистка зеркала расплава чугуна от шлака и введены куски электродного боя массой 8-12 кг для снижения угара углерода и исключения вероятности насыщения поверхностных слоёв металла кислородом путём создания углеродной плёнки. Печной и ковшевой химический состав чугуна приведён в табл. 2.

Для оценки микроструктуры выплавленного чугуна (при исключении фактора кристаллизации расплава ввиду конструктивных особенностей отливки и конструкции литниково-питающей системы) после доводки расплава чугуна на жёлобе при переливе из ЭДП в ИТП карбидом кремния в количестве 50 кг при 1500°C заливалась стандартная цилиндрическая проба Ø25-30 мм.

На основе оценки микроструктуры проб, можно сделать вывод, что доводка расплава чугуна по кремнию, его ковшевое модифицирование и микролегирование медью и оловом, проведённые после обработки расплава чугуна карбидом кремния на жёлобе при переливе, позволяет обеспечить перлитную металлическую основу чугуна и равномерное распределение графита типа А во всех сечениях цилиндрической пробы.

Также оценивалась микроструктура отливок «Диск сцепления», полученных без предварительной обработки и с предварительной обработкой расплава карбидом кремния. Доведённый по кремнию, обработанный в ковше графитизирующим модификатором и микролегирующими добавками расплав чугуна разливался по литейным формам. В заливочные чаши первой и последней литейных форм укладывался кусок ферросилиция ФС75 массой 200 г. Однако, как показал последующий сравнительный анализ, существенное различие в микроструктуре и механических свойствах отливок L 01202-0711-00 «Диск сцепления», залитых с дополнительного поздним графитизирующим модифицированием и без него отсутствует.

Для оценки микроструктуры чугуна в отливках L 01202-0711-00 «Диск сцепления» вырезались образцы по «ушку» со стороны питателя и напротив него. При металлографическом исследовании было установлено одинаковое содержание и распределение феррита в зоне питателя и напротив него.

Таблица 1. Плавильные операции и состав шихтозавалки

Операция, время	Шихтозавалка, кг	
	Бадья I:	Бадья II:
Подготовка шихты, 30 мин	возврат собственного производства 7500,	возврат собственного производства 7500,
Завалка бадьи I, 5 мин	низколегированная сталь (стальные пакеты) 9500,	низколегированная сталь (стальные пакеты) 9500,
Расплавление металла, 1 ч	легированная сталь (КСО) 3000, чугун чушковый (передельный) 2000, графит измельчённый 500	легированная сталь (КСО) 3000, чугун чушковый (передельный) 2000, графит измельчённый 500, ферросилиций ФС45 500
Завалка бадьи II, 5 мин		
Расплавление металла, 1,5 ч		
Снятие шлака из ЭДП, 5 мин		
Доводка химического состава, 25 мин		
Перелив в индукционную 20-ти тонную печь, 10 мин		
Итого: выплавка чугуна 5 ч 40 мин	Итого: 45500 без учёта угара и погрешности взвешивания шихты	

Таблица 2. Печной и ковшевой химический состав чугуна

Место отбора пробы	Химический состав, %								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Sn
ЭДП	3,28	1,57	0,31	0,026	0,025	0,065	0,027	0,15	0,016
ИТП	3,32	1,72	0,31	0,027	0,025	0,065	0,027	0,15	0,016
Ковш	3,33	1,99	0,32	0,026	0,026	0,067	0,027	0,55	0,085

### Выводы

По сравнению с результатами, получаемыми по серийной технологии, дополнительная обработка расплава чугуна карбидом кремния на жёлобе при его переливе из дуговой печи в индукционную позволила улучшить графитизацию (количество графитных включений): в тонких сечениях ушка максимальное содержание междендритных распределений графита типов D, E снизилось со 100% до 60%.

Во фрикционной зоне и основному сечению отливки улучшена графитизация: распределение графита практически полностью представлено типом А, содержание типов D, E сведено к минимуму. Временное сопротивление разрыву чугуна в отливках составило от 260 до 290 МПа при нормативе - не менее 250 МПа.

### Литература

1. Скаланд Т. Исследование продолжительности действия модификаторов в чугуне с графитом разной формы // Литейное производство. 1999. №6. С. 11-13
2. Литовка В. И., Дубровин А. С., Венгер В. В. Эффективные магниесодержащие модификаторы // Литейное производство. 1987. №6. С. 11-13
3. Туркдоган, Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов [Текст] / Е. Т. Туркдоган. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
4. Болдырев Д.А., Кулаков Б.А., Токарев А.А., Прасолов С.Г., Попова Л.И. Заэвтектический сч: особенности структуры, свойств и графитизирующего модифицирования // Литейщик России. 2020. № 4. С. 18-27.
5. Boldyrev D.A., Dema R.R., Kalugina O.B. Research of phase composition of graphitizing ferro silicon barium inoculants // Materials Today: Proceedings 2019. С. 510-515.



# ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ С ИСХОДНО РАЗНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИЕЙ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

**Хасанова Д.А.<sup>1</sup>, Д.В. Гундеров<sup>1,2</sup>, Астанин Вас.Вл.<sup>1</sup>, Чуракова А.А.<sup>1,2</sup>, Базлов А.И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Уфимский Государственный Авиационный Технический Университет, ул. Карла Маркса 12, 450008, Уфа, Россия

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Проспект Октября 151, 450075, Уфа, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9  
dianamorth@mail.ru

**Аннотация.** В результате ИПДК в аморфных материалах происходит рост неравновесности. При этом в объёмном металлическом стекле  $Zr_{62}$ , он хорошо выражен, тогда как в быстрозакалённом сплаве  $Zr_{62}$  в результате ИПДК изменение неравновесности не столь сильное и в целом характеристики - энтальпия релаксации, уширение рентгеновского гало - двух вариантов сплавов результате ИПДК сближаются. Наиболее сильно трансформировалась структура и произошел рост энергии релаксации объёмного металлического стекла в результате аккумулирующей ИПДК.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 20-08-00497.

## Введение

Аморфное состояние в сплавах некоторых составов можно получить как при скорости охлаждения расплава  $10^6$  К/с, в виде тонких лент толщиной 50 мкм, так в виде объёмных металлических стекол (ОМС) при скорости охлаждения  $10^1$  К/с [1]. И при одинаковом составе полученные при разной скорости охлаждения расплава аморфные состояния значительно различаются величиной избыточного свободного объема, степенью неравновесности (избыточной энергией), и, соответственно, свойствами.

В аморфных сплавах воздействием ИПДК можно значительно трансформировать структуру и свойства [2,3], сформировать в аморфной матрице очень высокую плотность полос сдвига [6]. При ИПДК одних аморфных сплавов может происходить частичная нанокристаллизация [2,4], в других случаях - сложные трансформации структуры без нанокристаллизации, связанные с перераспределением элементов, изменением ближнего порядка, свободного объема и внутренней энергии [3,5]. Однако структурные превращения при ИПДК должны зависеть от исходного структурного состояния (внутренней энергии) аморфного сплава. В связи с этим большой интерес представляет исследования воздействия ИПД на образцы аморфного сплава одного состава, но полученные с существенно разной скоростью охлаждения расплава и, соответственно, с исходно разной степенью неравновесности.

Было исследовано действие ИПДК и аккумулирующей ИПДК [7] на ОМС  $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$  (ОМС  $Zr_{62}$ ) (пластины  $60 \times 10 \times 2$  мм полученные со скоростью охлаждения расплава  $10^2$  К/с) и быстрозакаленные ленты аналогичного состава – БЗС  $Zr_{62}$  (полученные со скоростью охлаждения 106 К/с). Одни образцы подвергались обычной ИПДК с  $n = 10$  оборотов ( $n=10$ ) при комнатной  $T$ ,  $P = 6$  ГПа, на наковальнях диаметром  $\approx 10$  мм с канавкой глубиной 0,3 мм

В методе "аккумулирующей ИПДК" [7] на первом этапе дискообразный образец толщиной 0,7 мм и диаметром 10 мм подвергали ИПДК с  $n = 1$ . На втором полученный диск был разрезан на 4 части. Эти части были уложены стопкой друг на друга в наковальню и снова проведено ИПДК  $n = 1$  и снова образец резался на 4 части и укладывался на бойки. Циклы "АК ИПДК" с  $n=1$  в данном исследовании повторялись 5 раз. На последнем, 6-м этапе, полученный диск ИПДК снова разрезали на 4 части и цикл ИПДК повторили, но уже на 5 оборотах наковален. В результате сегменты были полностью консолидированы, и

получился монолитный диск. Общее число оборотов наковальни при “аккумулирующей ИПДК” составило  $n_{\Sigma} = 10$ . Суммарная степень деформации при “АК ИПДК” за счет сложения деформации осадками и кручением была заметно больше, чем при обычном ИПДК [7].

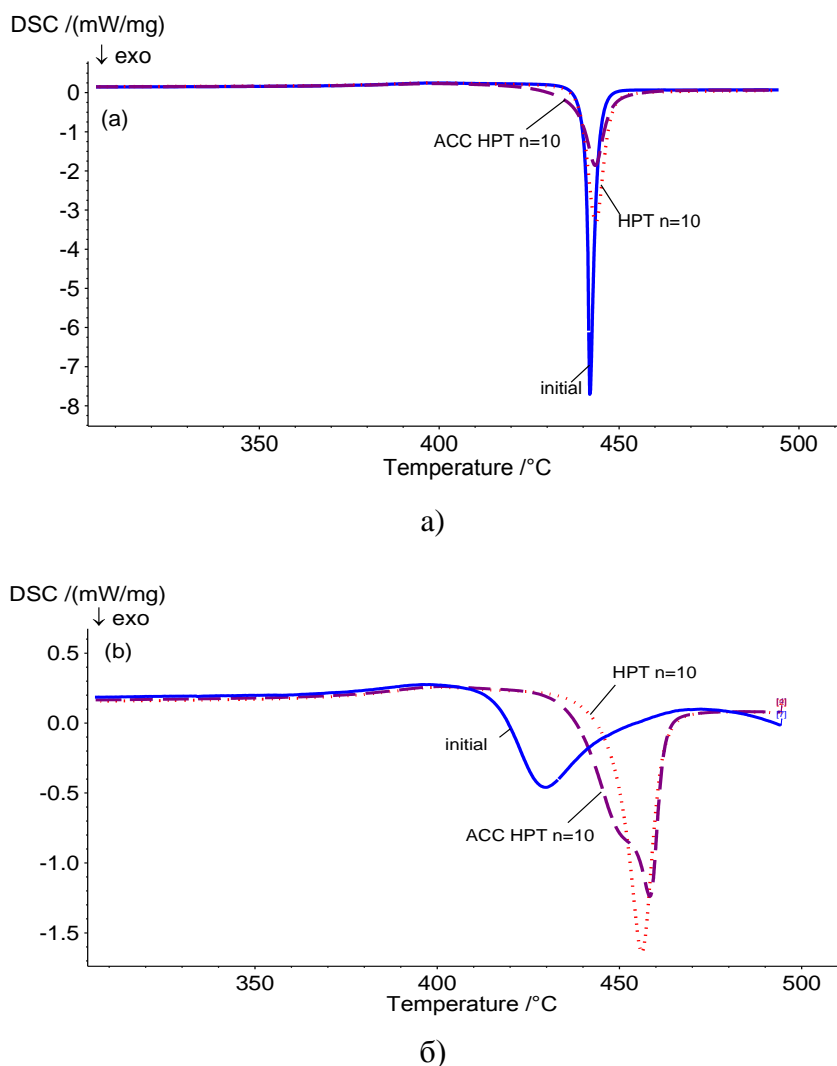


Рис. 1. Кривые ДСК для: а) ОМС  $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$  в исходном состоянии, в состоянии после ИПДК  $n=10$ , в состоянии после аккумулярующей ИПДК  $n=10$ ; б) БЗС  $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$  в исходном состоянии, в состоянии после ИПДК  $n=10$ , в состоянии после аккумулярующей ИПДК  $n=10$ .

Сравнение данных ДСК для исходных состояний – БЗС  $Zr_{62}$  и ОМС  $Zr_{62}$  показывает, что у исходного БЗС  $Zr_{62}$  энергия релаксации  $H_{relax}$  заметно выше (9 Дж/г), чем у ОМС  $Zr_{62}$  (25 Дж/г). Это естественно объясняется более неравновесным состоянием БЗС  $Zr_{62}$ , полученного с более высокой скоростью охлаждения расплава, по сравнению с ОМС  $Zr_{62}$ .

Исследования РСА, ДСК, показали: наблюдается следующая тенденция: в ОМС  $Zr_{62}$  в результате ИПДК происходит заметный рост неравновесности. Так, тогда как в БЗС  $Zr_{62}$  в результате ИПДК изменение неравновесности не столь сильное и в целом характеристики ( $H_{relax}$ , FWHM) ОМС  $Zr_{62}$  и БЗС  $Zr_{62}$  в результате ИПДК сближаются.

Согласно ДСК, ИПДК ОМС приводит к заметному повышению энергии релаксации  $H_{relax}$  с  $\approx 9$  до  $\approx 18$  Дж/г, что указывает на рост неравновесности (энтальпии) аморфного

материала и рост свободного объема. Это согласуется с данными РСА. Отметим, что в результате аккумулирующей ИПДК ОМС Hrelax повышается еще больше, до 30 Дж/г, что указывает на более интенсивную трансформацию структуры и рост внутренней энергии аморфной фазы при аккумулирующей ИПДК.

Hrelax в MS Zr<sub>62</sub> в результате ИПДК возрастает с 25 до 28 Дж/г. т.е. относительный прирост Hrelax в БЗС в результате ИПДК значительно меньший, чем в ОМС Zr<sub>62</sub>. Это объясняется конкуренцией процессов деформации и релаксации при ИПДК аморфных сплавов, и интенсификации релаксации при росте общей неравновесности (внутренней энергии) аморфного материала.

### Заключение

Таким образом, наблюдается следующая тенденция: в ОМС Zr<sub>62</sub> в результате ИПДК происходит заметный рост неравновесности, тогда как в MS Zr<sub>62</sub> в результате ИПДК изменение неравновесности не столь сильное и в целом характеристики (Hrelax, FWHM) BMG Zr<sub>62</sub> и MS Zr<sub>62</sub> в результате ИПДК сближаются.

Наиболее сильно трансформировалась структура, происходил рост энергии релаксации (Hrelax) ОМС в результате АК ИПДК.

### Литература

1. D. V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, Bulk Metallic Glasses, in: K.H.J. Buschow (Ed.), Handb. Magn. Mater., Elsevier, 2013. pp. 131–171 (2013)
2. R. Valiev, D. Gunderov, A.P. Zhilyaev, A.G. Popov, V. Pushin, Nanocrystallization Induced by Severe Plastic Deformation of Amorphous Alloys, J. Metastable Nanocrystalline Mater. 22. pp. 21–26 (2004)
3. F. Meng, K. Tsuchiya, Seiichiro, Y. Yokoyama, Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass, Appl. Phys. Lett. 101 (2012)
4. A.M. Glezer, R. V. Sundeev, A. V. Shalimova, The cyclic character of phase transformations of the crystal  $\leftrightarrow$  amorphous state type during severe plastic deformation of the Ti50Ni25Cu25 alloy, Dokl. Phys. 56. pp. 476–478 (2011)
5. E.V. Boltynjuk, D.V. Gunderov, E.V. Ubyivovk, M.A. Monclús, L.W. Yang, J.M. Molina-Aldareguia, A.I. Tyurin, A.R. Kilmametov, A.A. Churakova, A.Y. Churyumov, R.Z. Valiev, Enhanced strain rate sensitivity of Zr-based bulk metallic glasses subjected to high pressure torsion, J. Alloys Compd. 747. pp. 595–602 (2018)
6. D.V. Gunderov, A.A. Churakova, E.V. Boltynjuk, E.V. Ubyivovk, V.V. Astanin, R.N. Asfandiyarov, R.Z. Valiev, W. Xioang, J.T. Wang, Observation of shear bands in the Vitreloy metallic glass subjected to HPT processing, J. Alloys Compd. 800. pp. 58–63 (2019)
7. 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)

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ СПЕКАНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**Попов А.А., Болдин М.С., Нохрин А.В., Ланцев Е.А.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
feel-host@yandex.ru*

**Аннотация.** В работе обсуждается влияние малого количества добавок оксидов магния, титана и циркония на эволюцию зеренной структуры и физико-механические свойства керамики на основе оксида алюминия, полученной методом электроимпульсного плазменного спекания. В качестве параметров, оказывающих наиболее существенное влияние на спекание и рост зерен, рассматривались скорости разогрева и время изотермической выдержки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 20-73-10113)

## **Введение**

В настоящее время в области машиностроения существует большой интерес к новым конструкционным керамкам. Благодаря сочетанию высоких физико-механических свойств, с одной стороны и доступности – с другой, наиболее перспективным керамическим материалом для широкого спектра конструктивных применений является оксид алюминия [1]. Результаты исследований, представленные в работах [1-2] показывают, что композиционные керамик на основе оксида алюминия пригодны для создания современного износостойкого металлообрабатывающего инструмента, изготовления элементов броневой защиты, радиально-упорных подшипников скольжения и т.д.

Повышения физико-механических свойств керамик можно ожидать при формировании в них однородной мелкозернистой структуры. Одной из наиболее перспективных технологий, позволяющих этого добиться, является технология электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, в иностранной литературе используется термин «Spark Plasma Sintering» (SPS)) [1].

Одним из инструментов влияния на кинетику спекания, размер зерна, и физико-механические свойства керамик является введение малого количества различных добавок, например: MgO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и ZrO<sub>2</sub> и прочие.

## **Объекты исследования, экспериментальные методики**

В качестве объектов исследования в работе выступали керамические образцы из систем порошков на основе чистого оксида алюминия  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Taimei Chemicals Co., Ltd) дисперсностью 200 нм с добавкой 0,5%вес. оксида магния MgO (Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company) дисперсностью <100 нм, оксида титана TiO<sub>2</sub> (УрО РАН) дисперсностью <100 нм и оксида циркония ZrO<sub>2</sub> (Pangea Int., Ltd) дисперсностью <100 нм.

Электроимпульсное плазменное спекание порошков проводилось на установке Dr. Sinter SPS-625 «SPS SYNTEX, INC.». Скорость нагрева  $V_n=50\div 700$  °C/мин, механическое напряжение в процессе спекания  $P_{\text{пресс}}=6\div 70$  МПа. Спекание проводилось в вакууме ~ 5 Па. Температура процесса спекания контролировалась оптическим пирометром, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы с внутренним диаметром 12 мм. Максимальная температура – температура спекания ( $T_{\text{спек}}$ ) лежала в интервале 1150 ÷ 1300 °C. Изотермическая выдержка при  $T_{\text{спек}}$  составляла  $\tau=0\div 60$  мин.

Плотность полученных керамик исследовалась методом гидростатического взвешивания, микроструктура исследовалась методами растровой электронной микроскопии. Микроиндентирование выполнялось на алмазном инденторе Виккерса, трещиностойкость рассчитывалась по Палмквисту при нагрузке 2 кг.

## Анализ результатов

Измеряемое dilatометром изменение размеров системы при спекании включает в себя не только усадку порошковой прессовки, но и тепловое расширение материалов пресс-форм и плунжеров пресса. График усадки порошка получался вычитанием из общего графика усадки, графика связанного с тепловым расширением, полученного путем повторения режима спекания с пустой пресс-формой.

Графики ЭИПС - спекания имеют типичный для твердофазного спекания вид. Следовательно, могут быть рассмотрены в виде последовательности определенных стадий [3]: начальной, промежуточной и финальной. Начальная стадия (1 стадия) спекания характеризуется образованием контактов между частицами. Промежуточная стадия (2 стадия), лежащая в интервале температур 1150-1300 °С, характеризуется ростом площади контактов между частицами и интенсивным уплотнением порошка. На финальной стадии (3 стадия), при температурах более 1300 °С, наблюдается залечивание изолированных пор и рост зерен.

Сравним влияние выбранных добавок на стадии интенсивного уплотнения. Рассчитаем энергию активации зернограничной диффузии на второй стадии. Согласно [4] величину энергии активации зернограничной диффузии  $Q_b$  можно вычислить из экспериментальной зависимости  $\rho/\rho_{теор}(T)$ , представленной в двойных логарифмических координатах от обратной температуры  $T_m/T$ .

Для систем  $Al_2O_3+0.5\%MgO$ ,  $Al_2O_3+0.5\%об. TiO_2$  и  $Al_2O_3+0.5\%ZrO_2$  энергия активации равна  $Q_s = 30 \pm 2 \text{ кТ}_m$  и совпадает с энергией активации спекания чистого  $Al_2O_3$  во всем интервале исследуемых скоростей нагрева (от 10 °С/мин до 700 °С/мин). Таким образом можно сделать вывод о том, что частицы  $MgO$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  не оказывают влияния на кинетику спекания оксида алюминия на стадии интенсивной усадки.

Следует отметить, что найденное значение энергии активации спекания находится в соответствии с экспериментальными значениями энергии активации зернограничной диффузии кислорода в оксиде алюминия ( $Q_b \sim 16 \div 40 \text{ кТ}_m$ ), приведенными в обзоре [4].

Рассмотрим влияние введенных добавок на стадии роста зерен. В этом случае рассмотрим эволюцию зеренной структуры для трех систем:  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3+0,5\%MgO$ ,  $Al_2O_3+0,5\%TiO_2$ ,  $Al_2O_3+0,5\%ZrO_2$ , в условия изотермической выдержки.

Проанализируем влияние добавок оксида циркония и оксида магния на энергию активации роста зерен в оксиде алюминия в условиях SPS. Согласно [5, 6] величину энергии активации зернограничной диффузии  $Q_b$  можно вычислить исходя из параметров микроструктуры  $d^n - d_0^n$ , где  $d$  - размер зерна,  $d_0$  - начальный размер зерна,  $n$  - показатель степени.

Энергия активации зернограничной диффузии на третьем этапе, этапе роста зерен не изменяется при введении частиц-модификаторов магния и циркония и составляет  $Q_b = 29 \pm 1.5 \text{ кТ}_m$ . Добавление в оксид алюминия 0.5%об. оксида титана приводит к понижению значения энергии активации роста зерен до  $Q_b = 24.5 \text{ кТ}_m$ .

Проанализируем влияние введенных добавок на твердость и трещиностойкость полученных керамики в зависимости от среднего размера зерна (рисунок 1). Сравнивать будем только те точки, плотность которых лежит в диапазон 99,4%-99,9%.

Анализ зависимости твердости от размера зерна (рис. 1а) показывает, что введение добавок оксидов магния и циркония позволяет увеличить твердость керамики с 20 ГПа для чистого оксида алюминия до 23 ГПа. Введение добавки оксида циркония одновременно уменьшает размер зерна и повышает твердость.

Зависимость трещиностойкости (рис. 1б) при введении добавки оксида циркония увеличивается. В целом, добавка оксида циркония замедляет рост зерен и повышает трещиностойкость. Как видно из рисунка 1б, мы имеем большой разброс в значениях и в погрешностях измерений.

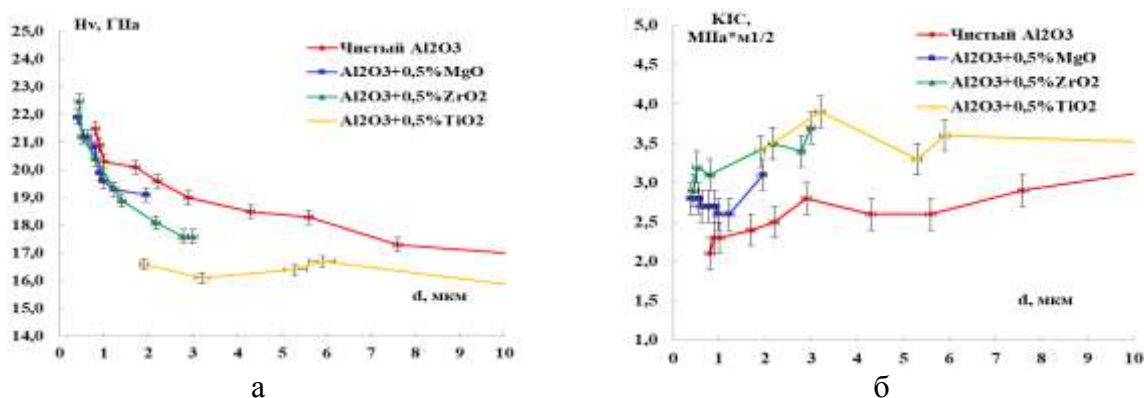


Рис. 1 – Зависимость твердости от среднего размера зерна (а), зависимость трещиностойкости от размера зерна (б)

Анализ зависимости твердости от размера зерна (рисунок 1а) показывает, что введение добавок оксидов магния и циркония позволяет увеличить твердость керамики с 20 ГПа для чистого оксида алюминия до 23 ГПа. Введение добавки оксида циркония одновременно уменьшает размер зерна и повышает твердость.

Зависимость трещиностойкости (рисунок 1б) при введении добавки оксида циркония увеличивается. В целом, добавка оксида циркония замедляет рост зерен и повышает трещиностойкость. Как видно из рисунка 1б, мы имеем большой разброс в значениях и в погрешностях измерений.

### Выводы

Проведено исследование влияния частиц MgO, TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> на кинетику спекания и роста зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что MgO, TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> не оказывает влияния на кинетику протекания стадии интенсивного уплотнения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при скоростях разогрева V<sub>нагр</sub> = 10 °С/мин, 100 °С/мин, 700 °С/мин. Энергия активации зернограничной диффузии на II стадии составляет Q<sub>b</sub> = 30 кТ<sub>м</sub>.

Показано, что MgO и ZrO<sub>2</sub> не изменяют энергию активации диффузии на стадии роста зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Энергия активации зернограничной диффузии на III стадии составляет Q<sub>b</sub> = 30 ± 1,5 кТ<sub>м</sub>. Добавление в оксид алюминия 0.5% об. оксида титана приводит к понижению значения энергии активации роста зерен до Q<sub>b</sub> = 24.5 кТ<sub>м</sub>.

Показано влияние скорости разогрева и времени изотермической выдержки на твердость и трещиностойкость керамик. Введение добавок оксидов магния и циркония одновременно тормозят рост зерен и увеличивают твердость и трещиностойкость керамики.

### Литература

1. J.F. Shackelford, R.H. Doremus. Ceramic and Glass Materials // Springer. 2008. P. 201.
2. Krell Ballistic Strength of Opaque and Transparent Armor. // Journal of the American Ceramic Society – Vol. 86, No. 4. P. 9201– 9207.
3. Dusan Galusek. The influence of MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> additions on densification and grain growth of submicrometre alumina sintered by SPS and HIP / Dusan Galusek// Ceramics International 41. 2015. P. 9692–9700.
4. Anteneh Kebbede, John Parai, and Altaf H. Carim. Anisotropic Grain Growth in α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Additions. // Journal of the American Ceramic Society, 83 [11]. 2000. P. 2845–2051.
5. Fang Zh.Z. (Ed.) Sintering of Advanced Materials Woodhead Publishing Limited // 2010. 483 p.
6. E.Y. Sako Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO refractory castables / E.Y. Sako // Ceramics International 38. 2012. P. 2243–2251.

# СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 05Г2МФБТ ПОСЛЕ РАЗНЫХ РЕЖИМОВ ПРОКАТКИ

С.Н. Сергеев<sup>1</sup>, И.М. Сафаров<sup>1</sup>, А.П. Жилиев<sup>1</sup>, Р. М. Галеев<sup>1</sup>,  
С. В. Гладковский<sup>2</sup>, Д. А. Двойников<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

<sup>2</sup>Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург  
nikocem17@gmail.com

**Аннотация.** Проведен сравнительный анализ структуры и механических свойств низкоуглеродистой стали после разных режимов прокатки. Установлено, что сталь с УМЗ структурой показывает более высокие прочностные свойства по сравнению со сталью с МЗ структурой. Обнаружено, что формирование в стали УМЗ структуры волокнистого типа приводит к повышению сопротивления хрупкому разрушению по сравнению с мелкозернистой структурой, полученной после контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением. Стандартные испытания на ударный изгиб показали, что стали с волокнистой УМЗ структуры характеризуется более высокой ударной вязкостью и более низкой температурой вязко-хрупкого перехода.

## Введение

Исследование влияния УМЗ структуры на механические свойства низкоуглеродистых сталей вызывают широкий интерес как российских [1,2] так и зарубежных исследователей [3,4]. Одним из перспективных факторов, обусловивших такой интерес, является не только повышение прочностных свойств, но недавно обнаруженное возрастание ударной вязкости низкоуглеродистой стали с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой с понижением температуры испытания, которое до сих пор остается недостаточно изученным [5]. В работе было исследовано влияние различных структурных факторов на механические свойства низкоуглеродистой стали 05Г2МФБТ.

## Материал и методики эксперимента

В состоянии поставки сталь 05Г2МФБТ (Fe-1,61%Mn-0,26%Si-0,054%C-0,025%V-0,059%Nb-0,009%P-0,0012%S-0,192%Mo-0,023%Ti) была получена контролируемой прокаткой с ускоренным охлаждением. В целях получения УМЗ структуры волокнистого типа была проведена теплая прокатка. Исходные заготовки стали 05Г2МФБТ были размером 20 мм x 20 мм x 100 мм. Прокатку проводили на стане МКУ-280 на калибровочных валках с калибрами прямоугольного сечения за несколько проходов до конечного сечения прутков 10 мм x 10 мм с относительным сужением за один проход  $\psi=10-15\%$  при температуре 550°C. Накопленная истинная степень деформации после прокатки составила  $\epsilon=2,7$ .

Структурные исследования стали проводились методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ). Тонкую структуру стали исследовали в просвечивающемся электронном микроскопе «JEOL 2000EX». Микроструктура изучалась с помощью автоматического анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD-анализ). Съёмка проводилась с помощью растрового электронного микроскопа «Tescan Mira 3LMH». Расчет проводился на программном обеспечении CHANNEL 5. Статистические испытания на растяжения плоских образцов проводили согласно ГОСТ 1497-84 на универсальном динамометре «INSTRON-1185» при комнатной температуре с начальной скоростью деформации  $\dot{\epsilon}=10^{-3}\text{с}^{-1}$ .

Динамические испытания на изгиб образцов стандартного размера с V-образным надрезом глубиной 1,5 мм проводили согласно ГОСТ 9454-78 на инструментальном маятниковом копре «Times Olsen IT542M» в интервале температур от 20°C до -196°C.

По методике, описанной в работе [6], была проведена оценка сопротивления хрупкому разрушению в условиях динамического нагружения путем расчета показателя динамической трещиностойкости ( $J_{id}$ ). Определение величины работы зарождения трещины

из общей работы разрушения проводилась с помощью программного обеспечения инструментального копра.

### Результаты и их обсуждение

После контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением структура стали 05Г2МФБТ состояла из зерен феррита со средним размером  $2,6 \pm 0,4$  мкм и пластин цементита размером 1-5 мкм. Морфология второй фазы грубая, распределенная по границам зерен феррита (рис. 1а).

Структура стали после теплой прокатки трансформировалась в волокнистую УМЗ структуру со средним размером зерен в поперечном сечении 600 нм. В продольном сечении длина волокон составила 20-30 мкм с распределением второй фазы по границам волокон, размер которой не превышал 100 нм. Границы зерен в основном имеют вид, характерный для деформированной структуры, то есть широкие и извилистые, содержат повышенную плотность дефектов и отличаются высокой неравновесностью. При этом также присутствуют ровные и тонкие, более равновесные, границы, типичные для рекристаллизованных зерен. Внутри зерен/субзерен наблюдается большое количество дефектов, как у границ, так и в центре. Таким образом, после теплой прокатки формируется волокнистая УМЗ структура.

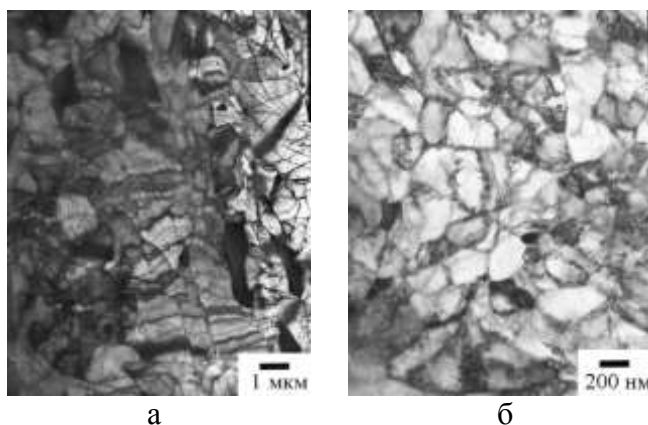


Рис. 1. Микроструктура стали 05Г2МФТв поперечном сечении образца: а) после контролируемой прокатки и последующего ускоренного охлаждения б) после теплой прокатки

После контролируемой прокатки в поперечном и продольном сечении доля МУГ примерно одинакова и составляет 25,5 и 27,6 % соответственно, а доля специальных границ не превышает 5 % в обоих сечениях (таблица 2).

Проведение теплой прокатки при температуре 550°C привело к повышению доли МУГ в стали 05Г2МФБТ до 48,2% в поперечном сечении и до 35,5 % в продольном сечении, доля специальных границ изменилась не существенно и возросла до 7,5 % в обоих сечениях. Существенное возрастание доли МУГ после теплой прокатки свидетельствует о высокой скорости процессов образования границ деформационного типа и, в силу невысоких температур прокатки, недостаточной скорости роста новых зерен, что обуславливает формирование УМЗ состояния с достаточно высокой степенью неравновесности структуры. Различие в доле МУГ в поперечном сечении и продольном сечении обусловлено неоднородностью протекания деформационных процессов в различных направлениях, характерных для такой схемы деформации как прокатка.

Проведенные механические испытания по схеме одноосного растяжения показали (таблица 1), что уже в исходном МЗ состоянии сталь имеет высокие прочностные свойства на уровне 600-700 МПа и высокую ударную вязкость, что связано со сформировавшимся после контролируемой прокатки и последующего ускоренного охлаждения мелкозернистой структурой, размер карбидов в которой не превышал 5 мкм, а размер зерен - 4 мкм.



Проведение теплой прокатки привело к повышению прочностных свойств с 700 до 1000 МПа и снижению относительного удлинения  $\delta$  с 21 % до 17 %. Ударная вязкость при этом изменилась незначительно и осталась на высоком уровне 3,15 и 3,38 МДж/м<sup>2</sup>. Формирование волокнистой УМЗ структуры существенно повышает предел прочности и предел текучести за счет зеренного, субзеренного, дисперсионного упрочнения. В продольном и поперечном сечении прочностные свойства различаются не более чем на 10%.

Таблица 1 - Механические характеристики стали 05Г2МФБТ

Режим обработки	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	KCV <sup>20</sup> , МДж/м <sup>2</sup>	KCV <sup>-80</sup> , МДж/м <sup>2</sup>	KCV <sup>-90</sup> , МДж/м <sup>2</sup>	J <sub>id</sub> , МДж/м <sup>2</sup>
После контролируемой прокатки	612	685	21	3,15	2,93	0,93	1,7
После теплой прокатки	1017	1080	17	3,38	5,12	5,57	1,4

Динамическая трещиностойкость J<sub>id</sub> после теплой прокатки снизилась с 1,7 до 1,4 МДж/м<sup>2</sup>. Однако при дальнейшем понижении температуры испытаний в УМЗ стали происходит нетипичный рост ударной вязкости вплоть до 5,57 МДж/м<sup>2</sup> при минус 100°С. При этом в мелкозернистом состоянии такого эффекта не наблюдается и ударная вязкость при понижении температуры испытаний снижается.

### Выводы

Деформационно-термическая обработка теплой прокаткой приводит к формированию в низкоуглеродистой стали 05Г2МФБТ УМЗ структуры волокнистого типа. Сталь 05Г2МФБТ с волокнистой УМЗ структурой обладает более высокой ударной вязкостью, прочностью, пластичностью и проявляет более высокую хладостойкость по сравнению с мелкозернистым состоянием. Также полученное волокнистое УМЗ состояние стали 05Г2МФБТ отличается нетипичным повышением ударной вязкости с понижением температуры испытаний.

### Литература

1. Сафаров И.М., Корзников А.В., Галеев Р.М., Сергеев С.Н., Гладковский С.В., Бородин Е.М., Пышминцев И.Ю. Прочность и ударная вязкость низкоуглеродистой стали с волокнистой УМЗ структурой // ФММ. 2014. Т. 115. №3. С. 315-323.
2. Симонов М.Ю., Шайманов Г.С., Перцев А.С., Юрченко А.Н., Симонов Ю.Н. Динамическая трещиностойкость и структура трубной заготовки из стали 09Г2С после деформационно-термической обработки // Металловедение и термическая обработка металлов. 2017. Т. 744. № 3. С. 64 -71.
3. Inoue T., Kimura Y., Ochiai S.. Shape effect of ultrafine-grained structure on static fracture toughness in low-alloy steel. 2012. 035005.
4. Kimura Y., Inoue T., Tsuzaki K. Tempforming in medium-carbon low-alloy steel. 2013. 577S P. 538-542.
5. Сафаров И.М., Корзников А.В., Галеев Р.М., Сергеев С.Н., Гладковский С.В., Пышминцев И.Ю. Аномалия температурной зависимости ударной вязкости низкоуглеродистой стали с ультрамелкозернистой структурой // Доклады Академии наук. 2017. Т. 466. №3. С. 289-292.
6. Ботвина Л.Р. Разрушение: Кинетика, механизмы, общие закономерности. М.: Наука, 2008. 334 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА В СОСТАВЕ СВЕРХНИЗКОКОБАЛЬТОВЫХ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Ланцев Е.А., Нохрин А.В, Болдин М.С., Малехонова Н.В., Андреев П.В., Сметанина К.Е., Попов А.А.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
elancev@nifti.unn.ru*

**Аннотация.** Исследованы особенности высокоскоростного электроимпульсного («искрового») плазменного спекания (ЭИПС) плазмохимических нанопорошков WC-(0.3, 0.6, 1)%Co с добавкой 0.3 и 0.5% графита. Показано, что особенности эволюции структуры сверхнизкокобальтовых твердых сплавов при ЭИПС обусловлены одновременным влиянием (i) повышенной концентрации кислорода, адсорбирующегося на поверхности плазмохимических наночастиц WC-Co при их перемешивании с графитом, а также (ii) влиянием графита, приводящего к снижению энергии активации спекания за счет снижения интенсивности образования частиц  $\eta$ -фазы в «окисленных» нанопорошках WC-Co, а также формирования достаточно однородной мелкозернистой структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение №18-73-10177)

## Введение

В настоящее время достаточно подробно исследовано влияние углерода на поведение твердых сплавов со добавками кобальта 8-12 вес.% при высокотемпературном спекании. Установлено, что при температуре  $T > 900^\circ\text{C}$  происходит диффузия углерода и вольфрама в кубический кобальт [1], при этом коэффициент диффузии вольфрама в кобальте ( $\gamma$ -фаза на основе Co) на несколько порядков меньше коэффициента диффузии углерода в кобальте [2]. В связи с этим, увеличение концентрации углерода в составе исходных порошков приводит к замедлению процессов уплотнения порошков WC-Co, а также смещению температуры начала усадки в область более высоких значений [3]. Интересно отметить работы [4, 5], в которых было показано, что уплотнение порошков и рост зерен замедляется в твердых сплавах с пониженным содержанием свободного углерода из-за повышенной концентрации вольфрама в кобальтовой  $\gamma$ -фазе, скорость ползучести которой контролирует процесс твердофазного спекания твердых сплавов, а при появления жидкой фазы - определяет рост зерна по теории Вагнера-Лифшица-Слезова или скорость коалесценции по Оставальду за счет изменения своей диффузионной проницаемости [1].

Целью данной работы является изучение влияние углерода на кинетику высокоскоростного спекания мелкозернистых твердых сплавов с малыми добавками кобальта, а также исследование влияния добавок углерода на структуру и свойства сверхнизкокобальтовых твердых сплавов, полученных методом ЭИПС.

## Объекты исследования, экспериментальные методики

В качестве объектов исследования в работе выступали нанопорошки  $\alpha$ -WC полученные плазмохимическим методом, в который методом осаждения наносили различные концентрации кобальта (0.3, 0.6 и 1 вес.%Co). Свободный углерод в виде коллоидного графита вмешивался в нанопорошки WC-Co с помощью планетарной мельницы Fritsch-Pulverisette 6 в размольном стакане с футеровкой из твердого сплава и шарами из карбида вольфрама диаметром 1 мм. Перемешивание порошков проводилось в изопропиловом спирте, в течение 2 ч со скоростью 150 об/мин. Характеристики нанопорошков представлены в таблице 1.

Компактирование образцов диаметром 12 мм и высотой  $h = 4$  мм проводилось методом ЭИПС при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625. Образцы спекались в

режиме непрерывного нагрева, в вакууме (2-5 Па). Нагрев образцов осуществлялся с заданной скоростью 50 °С/мин до температуры спекания  $T_s$  с последующим охлаждением в свободном режиме. Выдержка при температуре  $T_s$  отсутствовала. Величина приложенного одноосного давления к порошкам во время нагрева составила 70 МПа.

Определение содержания кислорода и углерода с точностью  $\pm 0.01$  вес.% проводилось с помощью анализатора LECO TC-600. Исследования структуры образцов проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$ , шаг сканирования 0,04, что соответствует времени экспозиции в точке 2 с). Качественный фазовый анализ проводился в программе «Diffrac.EVA». Количественный анализ определялся методом Ритвельда. Точность определения объемной доли частиц  $\alpha$ -WC и  $\eta$ -фазы составляла  $\pm 0.5\%$ .

Плотность образцов ( $\rho$ ) измерена методом гидростатического взвешивания при помощи весов Sartorius CPA 225D. Твердость  $H_v$  и трещиностойкость  $K_{Ic}$  измерялись с помощью твердомера Qness A60+ при нагрузке 2 кг.

### Анализ результатов

Анализ данных показывает, что с увеличением содержания графита в составе плазмохимических нанопорошков WC-Co наблюдается уменьшение абсолютной и относительной плотности твердых сплавов, полученных методом ЭИПС. С увеличением содержания графита от 0 до 0.5% относительная плотность сверхнизкокобальтовых твердых сплавов уменьшается на  $\sim 2$ -3% при всех содержаниях кобальта. Полученный результат хорошо соответствует результатам исследований влияния графита на кинетику спекания нанопорошков WC-Co – введение графита приводит к снижению максимальной усадки нанопорошков  $L_{\max}$  и одновременному «смещению» зависимостей  $L(T)$  в область более низких температур нагрева. Это позволяет сделать вывод, что введение графита приводит к одновременному замедлению усадки и смещению характерных температур окончания стадии интенсивной усадки (Стадия II) в более низкотемпературную область.

Результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры твердых сплавов показали, что с увеличением содержания графита в составе плазмохимических нанопорошков WC-Co происходит снижение интенсивности образования и роста аномально крупных зерен карбида вольфрама. Для всех трех концентраций кобальта (0.3, 0.6 и 1 вес.%) установлено, что увеличение содержания графита от 0 до 0.5 вес.% приводит к уменьшению среднего размера зерна от  $\sim 8$  мкм до 1-2 мкм. Это позволяет сделать вывод о том, что внесение свободного углерода стабилизирует зеренную структуру сверхнизкокобальтовых твердых сплавов, тем самым делая распределение зерен по размерам более однородным.

Формирование более мелкозернистой структуры в твердых сплавах с добавкой графита, видимо является основной причиной смещения оптимальных температур усадки в более низкотемпературную область. Кроме этого, низкотемпературное спекание твердых сплавов с графитом, вкуче с малой продолжительностью процесса спекания, является одной из причин того, что методом РФА одновременно с частицами  $\eta$ -фазы состава  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  обнаруживаются частицы состава  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ . Высокие скорости нагрева приводят к тому, что эти частицы обнаруживаются при более высоких температурах спекания, чем в случае длительных отжигов в вакууме плазмохимических нанопорошков.

Рентгенофазовый анализ поверхности спеченных образцов показал, что добавление 0.3 и 0.5 вес.% C в состав плазмохимических нанопорошков с разным содержанием кобальта подавляет образование  $\eta$ -фазы, что хорошо согласуется в литературными данными [1, 2]. Вместе с тем, в центральной части спеченных образцов методом РФА обнаруживаются низкоинтенсивные пики  $\eta$ -фазы. Отметим, что, спекание в графитовых пресс-формах приводит к заметному насыщению поверхности образцов углеродом. Это означает, что для полной стабилизации УМЗ микроструктуры в центральной части образцов

сверхнизкокобальтовых твердых сплавов и полного устранения частиц  $\eta$ -фазы при ЭИПС необходимо использовать большие концентрации графита (углерода).

### Выводы

1. В процессе ЭИПС плазмохимических нанопорошков WC-Co с добавкой графита происходит науглероживание поверхности спекаемых образцов за счет взаимодействия твердого сплава с материалом графитовой пресс-формы. Это приводит к различиям в структуре и свойств поверхностных и центральных слоев спекаемых образцов. Отмечено, что концентрации 0.5% графита недостаточно для полного исчезновения частиц  $\eta$ -фазы в центральной части образцов твердых сплавов (на глубине  $\sim 300$  мкм от поверхности).

2. Введение графита приводит к формированию мелкозернистой структуры (подавлению аномального роста зерен) и снижению интенсивности образования частиц  $\eta$ -фазы. Отмечено, что в поверхностном слое спеченных образцов наблюдается образование частиц  $\eta$ -фазы состава  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ , в то время как в центральных слоях образцов методом РФА обнаружены частицы «низкотемпературной»  $\eta$ -фазы состава  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ . Высказано предположение, что образование частиц  $\eta$ -фазы состава  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  в твердых сплавах с добавкой графита обусловлено снижением характерных температур спекания, а также снижением общей продолжительности процесса спекания по сравнению с традиционным вакуумным отжигом плазмохимических нанопорошков.

3. Особенности эволюции структуры сверхнизкокобальтовых твердых сплавов с добавкой графита обусловлены одновременным влиянием (i) повышенной концентрации кислорода, адсорбирующегося на поверхности плазмохимических наночастиц WC-Co при перемешивании, а также (ii) влиянием графита, приводящего к снижению энергии активации спекания за счет снижения интенсивности образования частиц  $\eta$ -фазы в «окисленных» нанопорошках WC-Co, а также формирования достаточно однородной мелкозернистой структуры.

4. За счет совместного использования технологии плазмохимического синтеза наночастиц карбида вольфрама, химико-металлургического метода получения нанокompозитных частиц WC-Co и технологии электроимпульсного плазменного спекания получены образцы сверхнизкокобальтовых твердых сплавов с добавкой графита, обладающие однородной мелкозернистой структурой (средний размер зерна  $\sim 1$ -2 мкм), повышенной плотностью (не менее 98%) и повышенными механическими свойствами. Для образца твердого сплава WC-0.6%Co-0.3%C величина твердости составляет  $H_v = 20.2$ -20.5 ГПа при величине минимального коэффициента трещиностойкости  $K_{IC} = 9.2$ -10.4 МПа\*м<sup>1/2</sup>.

### Литература

1. Kurllov A.S., Gusev A.I. Tungsten carbide. Structure, properties and application in hardmetals. Springer. 2013, 242 p.
2. Lavergne O., Robaut F., Hodaj F., Allibert C.H. Mechanism of solid-state dissolution of WC in Co-based solutions. Acta Materialia, 2002, v.50, iss.7, p.1683-1692.
3. Bounhoure V., Lay S., Charlot F., Antoni-Zdziobek A., Pauty E., Missiaen J.M. Effect of C content on the microstructure evolution during early solid state sintering of WC-Co alloys. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, v.44, p.27-34.
4. Petersson A. Sintering shrinkage of WC-Co and WC-(Ti,W)C-Co materials with different carbon contents. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2004, v.22, p.211-217.
5. Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B., Lachmann F., Dorn F., Sologubenko A., Weirich T. On the mechanism of WC coarsening in WC-Co hardmetals with various carbon contents. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009, v.27, iss.2, p.234-243.

# ЭФФЕКТ ДЕФОРМАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО СТАРЕНИЯ В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ22 С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Е.Ю. Классман<sup>1</sup>, В.В. Астанин<sup>2</sup>, Р.Я. Лутфуллин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

<sup>2</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа  
klassman@mail.ru

**Аннотация.** Работа посвящена изучению микроструктуры и механических свойств высокопрочного комплексно-легированного титанового сплава ВТ22. Рассмотрен эффект естественного деформационного старения в листах титанового сплава ВТ22 с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой в процессе длительной вылежки при комнатной температуре после интенсивной пластической деформации (прокатки) (ИТП). Предполагается, что естественное старение, проявляющееся в образовании наноразмерных интерметаллидных частиц типа  $TiCr_2$ , обусловлено высокой неравновесностью УМЗ структуры, полученной изотермической прокаткой и высоким уровнем остаточных напряжений.

## Введение

Титановые сплавы с УМЗ структурой проявляют уникальные технологические и эксплуатационные свойства: повышенную прочность при сохранении достаточной пластичности, низкотемпературную и высокоскоростную сверхпластичность (СП) [1]. Кроме того, в УМЗ материалах изменяется динамика диффузионных процессов и фазовых переходов, что позволяет формировать новые уникальные физико-механические и функциональные свойства [2]. У сплава ВТ22 в результате измельчения зерен до УМЗ состояния методом изотермической прокатки (ИТП), наряду с повышением прочностных характеристик, проявления низкотемпературной СП [3], повышается ударная вязкость [4], что необычно для титановых сплавов. С другой стороны, в проведенных ранее работах [5], было замечено некоторое изменение свойств (существенное снижение пластичности) листов УМЗ сплава ВТ22 после их длительного вылеживания при комнатной температуре [6]. Исходя из анализа литературных данных, резкое снижение пластичности титанового сплава может быть обусловлено выделениями мелкодисперсных частиц, например, гидридов [7,8] или как, в работе [9] выделениями  $TiCr_2$  в титановом сплаве ВТ3-1.

## Результаты работы

Механические свойства титанового сплава ВТ22 в различных состояниях приведены в таблице.

Таблица. Механические свойства листов сплава ВТ22 с УМЗ структурой

Состояние сплава	Средний размер зерен, мкм	$\sigma_b$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %	Относительное сужение $\psi$ , %	Ударная вязкость КСУ, МДж/м <sup>2</sup>
УМЗ ( $e = 1,6$ ) без вылежки	0,3	1425	5,3	30	0,55
УМЗ ( $e = 1,6$ ) + вылежка 6 месяцев	0,3	1465	3,7	23	0,35
УМЗ ( $e = 1,6$ ) + отжиг + вылежка 6 месяцев	0,3	1420	4,8	28	0,53

Охрупчивание сплава ВТ22 может быть обусловлено выделением гидридов, однако их присутствие в нашем материале установить не удалось. Явных причин для повышенной концентрации водорода также не было – образцы не подвергались химической или электрохимической обработке, а согласно известным данным [10], при комнатной температуре водороду достаточно 2 месяцев для охрупчивания титановых сплавов. Однако в нашем случае за такой промежуток времени каких-либо изменений в свойствах сплава ВТ22 не происходило. Эффект появлялся только через 6 месяцев вылежки.

Карты распределения химических элементов были построены для атомов Cr. Хром выбран на основании того, что он обладает наибольшей диффузионной подвижностью из всех легирующих элементов [11], входящих в состав титанового сплава ВТ22. Метод EDX показал преимущественно равномерное распределение атомов Cr (рис. 1 а), хотя заметна некоторая строчечность.

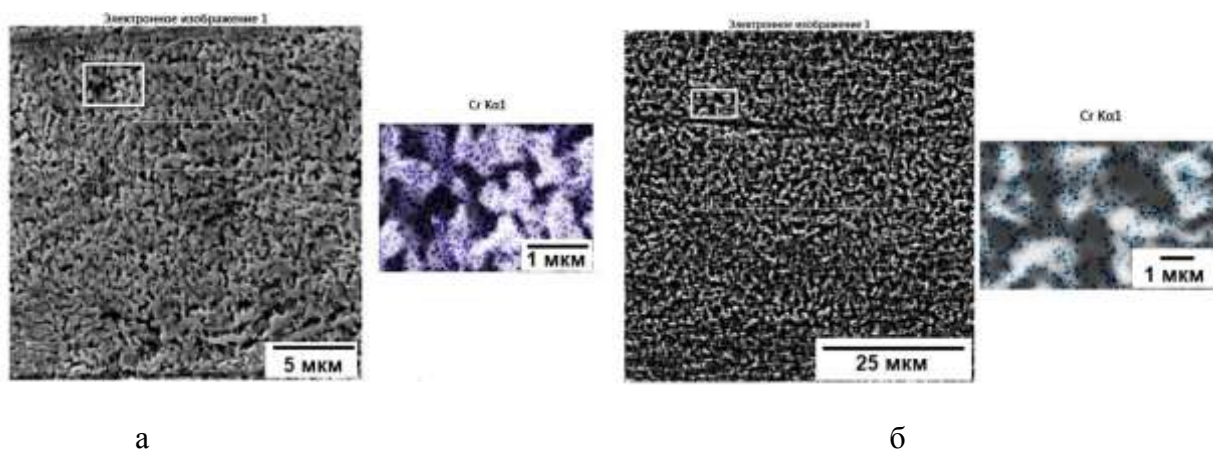


Рис. 1. Карта распределения атомов Cr в микроструктуре тонких листов сплава ВТ22: а - прокат без естественного деформационного старения и испытаний на СП, б - прокат с предварительной вылежкой после испытаний на СП.

Возможно, что низкие скорости диффузии при комнатной температуре восполняются длительным временем вылежки, а движущей силой процесса старения является высокий уровень остаточных напряжений в материале после изотермической прокатки. Структурное проявление эффекта удалось усилить дополнительной деформацией в режиме низкотемпературной СП при температуре 550 °С (температурно-скоростные условия испытаний идентичны [3]). В этом случае нестабильность механических свойств проявляет себя особенно ярко: после деформации в режиме низкотемпературной СП в образцах, подвергнутых последующей длительной вылежке, материал теряет способность к низкотемпературной СП.

Метод энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии показал существенные изменения в карте распределения атомов Cr в микроструктуре тонких листов сплава ВТ22 (рис. 1 б). Видно, что в процессе длительной вылежки при комнатной температуре происходит повышение концентрации хрома в области границ зерен. Причиной этого может быть высокая неравновесность УМЗ системы, вызванная как сильным наклепом материала, так и возбужденным состоянием границ в режиме СП [12], а также влияние температуры, и приложенной внешней нагрузки при испытаниях на растяжение. Все это значительно повышает диффузионную подвижность атомов Cr [11]. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что в сплавах, не содержащих хром (например, ВТ6), но обработанных в аналогичных условиях, эффекта старения не наблюдалось. Замеченные скопления наночастиц на границах зерен, на наш взгляд, могут содержать интерметаллидные соединения типа  $TiCr_2$ , оказывающие влияние на реологические свойства материала. Для устранения эффекта старения нами разработан режим термической обработки – отжиг для снятия внутренних напряжений. Из таблицы видно, что предложенный режим отжига

устранил эффект естественного старения и обеспечил сохранение повышенных эксплуатационных и технологических свойств.

### Заключение

Обнаружен эффект естественного деформационно-стимулированного старения в комплексно-легированном титановом сплаве ВТ22 с УМЗ структурой после изотермической прокатки. Естественное старение, проявляющееся в образование наноразмерных интерметаллидных частиц типа  $TiCr_2$ , вероятно, обусловлено высокой неравновесностью УМЗ структуры, полученной изотермической прокаткой, в том числе, высоким уровнем остаточных напряжений. Проведение отжига по разработанному режиму подавляет эффект естественного старения и обеспечивает стабильность повышенных эксплуатационных и технологических свойств УМЗ титанового сплава ВТ22 в течение длительного времени пребывания при комнатной температуре.

### 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. М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1. Нанокристаллические материалы. СПб: Янус, 2003. 194 с.
3. Е.Ю. Классман, В.В. Астанин. Низкотемпературная сверхпластичность титанового сплава ВТ22. Письма о материалах. 2020. Т.10. №1. С.10-15.
4. Е.Ю. Классман, В.В. Астанин, П.А. Классман. Получение листов сплава ВТ22 с УМЗ структурой путем изотермической прокатки // Перспективные материалы. 2009. № 7. С. 14 - 16.
5. Е.Ю. Классман, В.В. Астанин, П.А. Классман. Деформационное поведение сплава ВТ22 после изотермической прокатки // Перспективные материалы. 2011. № 12. С. 218 - 223.
6. Е.Ю. Классман, П.А. Классман. Нестабильность механических свойств ультрамелкозернистых (УМЗ) листов сплава ВТ22 и пути её предотвращения. // Сборник тезисов докладов Открытой школы-конференции стран СНГ. 3-7 октября 2016 г., г. Уфа: РИЦ БашГУ, 2016. С. 138.
7. А.В. Никифоров, В.В. Бородин Исследование наводороживания титановых сплавов при электрохимической обработке. // Электронная обработка материалов. 1978. №6. С. 15-16.
8. Т.В. Барашева, В.И. Безгина, Е.И. Гуськова, М.И. Ермолова, Н.Ф. Лашко. Исследование наводороживания титановых сплавов при травлении // ВИАМ/1973-196385, 1973. С. 11.
9. О.Ю. Бургонова, К. Н. Пантюхова, Е. П. Белозерова. Определение рационального режима термической обработки сплава ВТ3-1 для повышения пластичности перед обработкой давлением. // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. 2017. № 3 (153). С. 44-48.
10. Б.А. Колачев, О.П. Назимов, Л.Н. Журавлев. Диффузия водорода в титане и  $\beta$ -титановом сплаве ВТ15. // Известия вузов. Цветная металлургия. 1969. №4. С. 104.
11. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1978. 240 с.
12. А.П. Жилиев, А.И. Пшеничнюк. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 320 с.

# МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГИБРИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdSe/ZnS И ИХ РАЗМЕРНО–ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А. Ф. Ишанкулов<sup>1</sup>, Р. Р. Шамилов<sup>2</sup>, Ю. Г. Галяметдинов<sup>2</sup>, Н. К. Мухамадиев<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Самаркандский государственный университет, г.Самарканд, Узбекистан

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
г. Казань, Россия

Ishankulov-alisher@mail.ru

**Аннотация.** В работе представлена методика синтеза и определение параметров размерных эффектов высоколюминесцентных гибридных квантовых точек CdSe/ZnS типа “ядро/оболочка” с монодисперсным размером наночастиц и максимумами излучения люминесценции в диапазоне 520-620 нм. Показано, что модифицированные КТ с оболочками ZnS позволяют увеличить интенсивность люминесценции и уменьшить ширину пика излучения. Квантовый выход, для наночастиц CdSe составлял 4,9 %, после наращивания оболочки (ZnS) возрос до 19 %.

**Ключевые слова:** квантовые точки, селенид кадмия, сульфид цинка, наночастица, “ядро-оболочка”, фотолюминесценция.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160009.

## Введение

Квантовые точки (КТ) – оптически активные полупроводниковые наночастицы представляют интерес в качестве компонентов светоизлучающих устройств, солнечных батарей, люминесцентных сенсоров и биометок нового поколения [1].

Наиболее хорошо изученными наночастицами являются халькогениды кадмия, которые имеют хорошие люминесцентные характеристики в широком интервале видимого спектра [2]. Дополнительно повысить интенсивность люминесценции возможно путем создания гибридных КТ «ядро/оболочка».

Коллоидный метод синтеза таких гибридных квантовых точек привлекает большое внимание, так как предоставляет возможность чётко регулировать размер, дисперсность и поверхностные свойства получаемых наночастиц. Синтезированные данным методом КТ можно выделять в сухом виде и диспергировать в различных растворителях. Синтез в органических растворителях даёт КТ высокого качества по всем параметрам. Нами предложен коллоидный метод синтеза гибридных КТ на основе селенида кадмия, обладающих высокой интенсивностью люминесценции в органическом растворителе.

Часто для практического применения требуется модификация поверхности готовых КТ путем замены исходного стабилизатора, например, гидрофилизация поверхности КТ, с сохранением высокого квантового выхода. Также модификацию поверхности применяют для закрепления на поверхности биологически активных молекул либо соединений, обладающих полезными свойствами [3].

Для практического применения синтезированная КТ модифицируется путем замены лиганда (стабилизатора). Для модификации поверхности необходимо, чтобы новый стабилизатор связывался с поверхностью сильнее, чем существующий. Поэтому в качестве лигандов можно использовать жирные кислоты и амины, которые в дальнейшем можно заменить на молекулы, имеющие в своем составе тиольные группы.

Нами были исследованы особенности модификации поверхности КТ с использованием различных типов стабилизаторов. Молекулы исходного стабилизатора (олеиновой кислоты) на поверхности синтезированных КТ CdSe/ZnS были заменены на соединения, содержащие тиольную группу: L-цистеин (Цис), меркаптопропионовая кислота (МПА), додекантиол-1 (ДТ) и додецилдигидролипоат (ДДЛ).



## Полученные результаты и обсуждение

Синтез ядер CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой (ОК), осуществляли по известной методике с небольшими изменениями [4]. Замена лиганда КТ CdSe, стабилизированного додекантиолом (ДДТ) была осуществлена смешиванием 1 мл раствора синтезированного КТ CdSe в толуоле ( $C=4,35 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и 25 мкл ( $6,61 \cdot 10^{-3}$  ммоль) ДДТ при 80°C в течение 2 часов. Для достижения опалесценции в смесь добавляли этанол, полученный осадок центрифугировали, далее осадок КТ растворяли в толуоле, процесс повторяли 3 раза. Спектр раствора КТ CdSe имеет узкий и низко интенсивный пик люминесценции при 587 нм.

Для получения 0,1 М раствора прекурсора цинка ( $ZnO+OK+ODE = V_{Zn}/V_{OK}=1:4$ ) навеску оксида цинка массой 0.0405 г растворяли при температуре 260°C в смеси 1,41 мл олеиновой кислоты (техн. 90 %) и 3,6 мл ОДЕ. А для приготовления 0,1 М раствора прекурсора серы в 5 мл ОДЕ растворяли серу с массой 0,016 г при температуре 200°C. Далее синтез гибридных наночастиц CdSe/ZnS проводили следующим образом: к толуоловому раствору квантовых точек селенида кадмия добавили ОДЕ и нагревали до 200°C до полного испарения растворителя. Полученный продукт смешивали с растворами прекурсоров олеиламина и цинка. Реакционную смесь, перемешивая, нагревали при 200°C в течение 15 минут и по порциям добавили раствор прекурсора серы. Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут при температуре 200°C. Центрифугирование квантовых точек проводили аналогично методике получения наночастиц селенида кадмия.

Использование в качестве стабилизатора L-цистеина и МПА позволило получить гидрофильные КТ, при этом интенсивность люминесценции немного снижается. Определено, что замена олеиновой кислоты (ОК) способствует к небольшому смещению пика излучения в длинноволновую область (рис.1). Показано, что в результате гидрофилизации поверхности происходит увеличение гидродинамического размера наночастиц ввиду гидратации поверхности КТ из-за наличия заряженных ионов стабилизатора (рис.2).

При модификации поверхности додекантиолом и додецилдигидролипоатом поверхность КТ остается гидрофобной. При этом сохраняется высокая интенсивность люминесценции и не происходит смещение положения пика. Согласно ИК-спектрам небольшая часть молекул олеиновой кислоты на поверхности КТ остается незамещенной. Гидродинамический размер частиц в результате модификации немного снижается в связи с меньшей длиной молекул стабилизатора в сравнении с олеиновой кислотой.

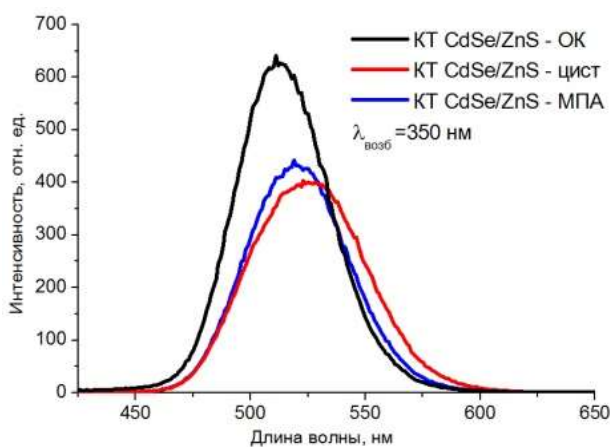


Рис. 1. Спектры люминесценции КТ CdSe/ZnS

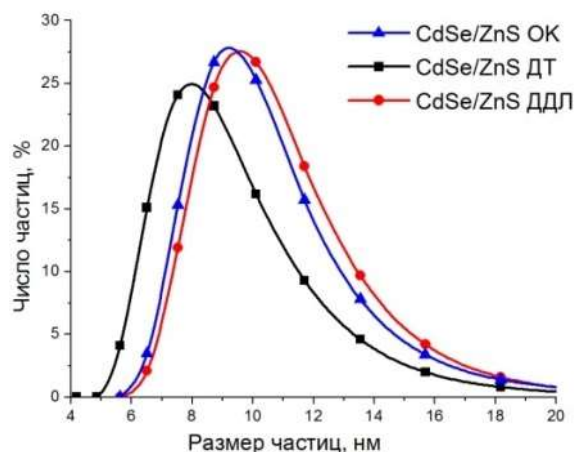


Рис. 2. Гистограмма распределения ГД размеров КТ, покрытые различными стабилизаторами

Нами были получены гибридные КТ CdSe/ZnS, путем предварительного формирования ядер CdSe и наращивания на них оболочки ZnS. Формирование оболочки приводит к смещению экситонного пика поглощения ядер CdSe в коротковолновую область. Согласно расчетам, при формировании слоя ZnS происходит уменьшение размера ядра CdSe с 3,7 до 2,8 нм в связи с заменой поверхностных атомов кадмия на цинк. При этом также в коротковолновую область смещается пик люминесценции КТ (Рис 1). Квантовый выход, составивший для наночастиц CdSe 4,9%, после наращивания оболочки ZnS возрос до 19%.

### **Заключение**

Получены и исследованы оптические и размерные характеристики КТ CdSe и гибридов CdSe/ZnS, стабилизированных олеиновой кислотой.

Проведен процесс замены поверхностного стабилизатора на гидрофобные тиольные лиганды. По ИК спектрам определено, что небольшая часть молекул исходного стабилизатора – олеиновой кислоты остается незамещенной. Наличие оболочки ZnS позволило сохранить люминесценцию КТ, модифицированных тиольными стабилизаторами, на высоком уровне. Квантовый выход, составивший для наночастиц CdSe 4,9%, после наращивания оболочки ZnS возрос до 19%.

### **Литература**

1. Chaudhuri R. G., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. N 4. P. 2373-2433.
2. Р.Р. Шамилов, А.Ф. Ишанкулов, Ю.Г. Галяметдинов. Размерно-оптические характеристики квантовых точек CdSe/ZnS, модифицированных тиольными стабилизаторами // *Вестник технологического университета.* 2020. Т 23. N 4. С.19-22,.
3. Medintz I.L., Uyeda H.T., Goldman E.R., Mattoussi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // *Nature Materials.* 2005. N 4. P. 435-446.
4. Ishankulov A.F., Shamilov R.R., Halilov K.F., Galyametdinov Yu.G., Mukhamadiev N.K. Synthesis And Modification Of Hybrid CdSe/ZnS Quantum Dots // *International Journal of Advanced Science and Technology.* 2020. V. 29. N 9s. P. 2140-2148.

# СТРУКТУРА И ТВЕРДОСТЬ НИКЕЛЯ ПОСЛЕ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ С РАЗЛИЧНОЙ ЭНЕРГИЕЙ

А. Х. Валеева, Р. Р. Ильясов, И. Ш. Валеев, О. Ш. Ситдииков, М. В. Маркушев

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
valeevs@mail.ru

**Аннотация.** С помощью СЭМ-EBSD анализа проведена оценка параметров зеренной структуры и твердости никеля, прокатанного при комнатной температуре и подвергнутого обработке однократным импульсом тока высокой плотности с энергией в интервале от  $0,03 \times 10^5$  до  $0,17 \times 10^5$  А<sup>2</sup>с/мм<sup>4</sup>. Показано, что электроимпульсная обработка приводит к разогреву материала и снижению его твердости вследствие протекания возврата и прерывистой рекристаллизации, сопровождающейся формированием двойников отжига, и последующего роста зерен.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-08-00953А.

На протяжении нескольких последних десятилетий актуальной задачей исследований в области физического материаловедения является улучшение механических свойств металлов и сплавов за счет измельчения их зеренной структуры вплоть до получения наноразмерных кристаллитов [1-3]. Одним из перспективных методов формирования таких структур в серийном производстве может быть электроимпульсная обработка (ЭИО) сильнонагартованных материалов, реализующая кратковременные и сверхскоростные пост-деформационные нагревы [4-8].

В работе [8] нами была проведена оценка эффективности многократного воздействия импульсами тока одной мощности на структуру холоднокатаного никеля, которое в результате развития рекристаллизационных процессов приводило к формированию однородных мелкозернистых структур с долей двойниковых границ до 45%.

Цель настоящей работы – аттестация параметров структуры холоднокатаного никеля после обработки однократным импульсом тока высокой плотности в интервале энергий (интегральной плотности тока) от  $0,03 \times 10^5$  до  $0,17 \times 10^5$  А<sup>2</sup>с/мм<sup>4</sup>.

В качестве материала исследования использовали никель марки НП2 по ГОСТ 492-73. Слитки были осаждены при 850°C, затем отожжены при 500°C в течение 2-х часов. Последующую деформацию вырезанных из осаженной заготовки пластин осуществляли многопроходной прокаткой с суммарной степенью обжатия 90% при T=20°C на лабораторном шести-валковом стане. Скорость прокатки не превышала 100 мм/мин, степень деформации за один проход составляла порядка 5%.

ЭИО проводили на вырезанных вдоль направления прокатки плоских образцах толщиной 0.4 мм, имевших форму образцов для механических испытаний с размерами рабочей части 3×4 мм<sup>2</sup>. Образцы фиксировали в массивных захватах, через которые подводился ток. Температуру нагрева рабочей части образца определяли по графику зависимости расчетной температуры от плотности тока  $S(T_C) = K_j$ , где

$$S(T_C) = \int_{T_1}^{T_C} \rho c \sigma_e dT, K_j = \int_0^{\tau} j^2 dt, T_C - \text{расчетная температура, } T_1 - \text{начальная температура образца,}$$

$\tau$  - длительность электрического импульса. Для указанного выше диапазона параметров тока интервал расчетной температуры нагрева образцов изменялся примерно от 80 до 750 °C.

Микротвердость определяли по методу Виккерса на цифровом микротвердомере MVDM 8 «AFFRY» при нагрузке 0.5 Н и длительности ее приложения 10 секунд. Проводили не менее десяти измерений на точку, при этом ошибка измерений не превышала 5%.

Микроструктуру анализировали в плоскости прокатки с использованием сканирующего электронного микроскопа «TESCAN MIRA 3 LMH» и программного комплекса «HKL Channel 5». Картины дифракции индицировали по 6 Кикучи-линиям при шаге сканирования не более 0.5 мкм. В качестве критерия разделения на мало- и

высокоугловые границы (МУГ и ВУГ) использовали угол разориентировки  $15^\circ$ . Размеры зерен и субзерен определяли методом эквивалентного диаметра. Средний угол разориентировки межкристаллитных границ ( $\Theta_{cp}$ ) и долю высокоугловых границ ( $F_{ВУГ}$ ) определяли по диаграммам распределения разориентировок границ, построенных с шагом  $1^\circ$ , при этом границы с разориентировкой  $<2^\circ$  в расчет не принимались. Долю рекристаллизованных зерен ( $F_{рек}$ ) рассчитывали по EBSD картам как отношение площади рекристаллизованных зерен к площади всех зерен.

Микротвердость никеля после прокатки (при  $K_j = 0 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$ ) и последующей ЭИО, в зависимости от энергии импульса тока, приведена на рис. 1. Видно, что при малых токах ЭИО (до  $K_j \approx 0,130 \times 10^5 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$ ) металл разупрочнялся незначительно, вероятно вследствие прохождения лишь процессов возврата наклепанной структуры. При больших же энергиях ЭИО твердость никеля резко уменьшалась и он полностью терял эффект деформационного упрочнения.

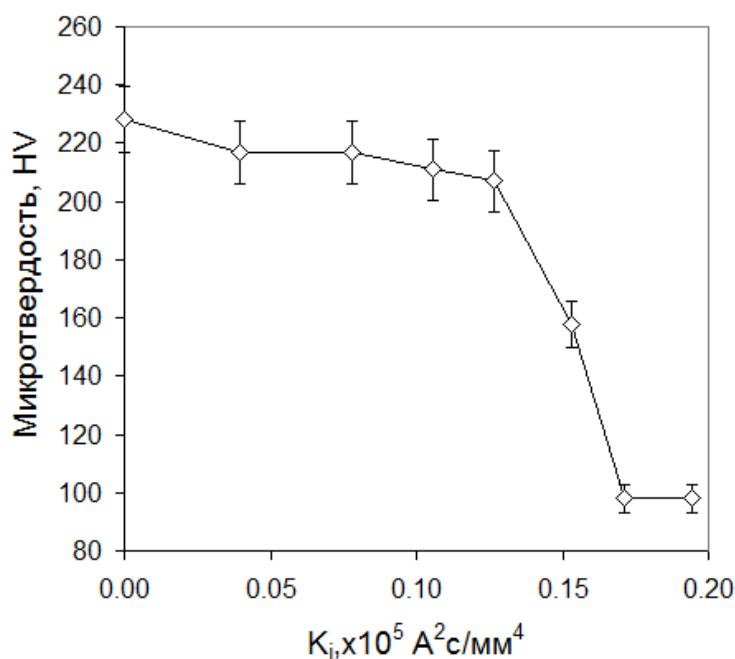
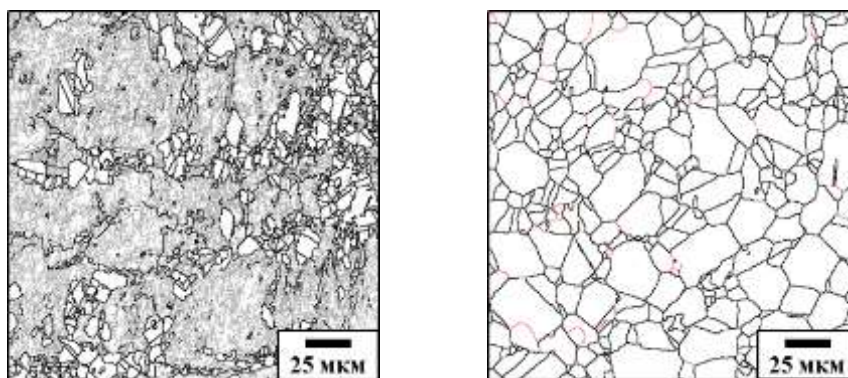


Рис.1. Зависимость микротвердости никеля, прокатанного при комнатной температуре, от энергии ЭИО.

Судя по карте, приведенной на рис. 2а, при ЭИО с плотностью тока  $0,152 \times 10^5 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$  в деформированном материале развивались процессы статической рекристаллизации, основными из которых были первичная рекристаллизация и аномальный рост отдельных новых мелких зерен. В результате внутри крупных нерекристаллизованных зерен размером порядка 100 мкм в материале формировалась частично рекристаллизованная структура со средним размером и долей рекристаллизованных зерен 2.9 мкм и 26%, соответственно. При этом рекристаллизованные зерна преимущественно располагались в виде цепочек (строчек) с периодичностью, свидетельствующей о том, что местами преимущественного зарождения новых зерен являлись границы исходных зерен и прилегающие к ним области. Доля ВУГ в такой структуре достигала 25%, а средний угол разориентировки границ – 14 град. (табл. 1).

Увеличение энергии ЭИО до  $0,170 \times 10^5 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$  привело к увеличению объемной доли и интенсивному росту рекристаллизованных зерен (рис. 2б). При этом заметно выросла доля ВУГ (до 90%) и средний угол разориентировки границ (до 46%) (табл.1). Для такой структуры характерным было наличие специальных границ  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 9$ , доля которых составила 27 и 3%, соответственно (табл. 1), Это свидетельствовало об интенсивном формировании двойников отжига в процессе трансформации зеренной структуры при ЭИО.



а

б

Рис. 2. СЭМ-EBSD структура холоднокатаного никеля после ЭИО с энергией ( $K_j$ ) =  $0,152 \times 10^5$  (а) и  $0,170 \times 10^5$  А<sup>2</sup>с/мм<sup>4</sup> (б).

Таблица 1. Параметры структуры никеля после электроимпульсной обработки.

$K_j, \times 10^5$ А <sup>2</sup> с/мм <sup>4</sup>	$D_{рек},$ мкм	$F_{рек},$ %	$F_{ВУГ},$ %	$\Theta_{ср},$ град	$F_{\Sigma 3},$ %	НV
0	2,0	1	14	10	1	228
0,152	2,9	26	25	14	4	158
0,170	7,9	79	90	46	27	98

Таким образом, показано, что воздействие мощными импульсами тока на никель, деформированный прокаткой при комнатной температуре, приводит к разогреву материала и снижению его твердости вследствие протекания процессов возврата, прерывистой рекристаллизации с формированием двойников отжига и последующего роста зерен.

### Литература

1. F.J. Humphreys, M. Hatherly // Elsevier (2004) 658 p.
2. С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. Рекристаллизация металлов и сплавов. Москва, МИСиС (2005) 432 с.
3. Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.
4. З.Г. Камалов, И.Ш. Валеев. // Физика и химия обработки материалов. **2**, 67 (2000).
5. И.Ш. Валеев, Н.П. Барыкин, В.Г. Трифонов, З.Г. Камалов, А.Х. Валеева. // Физика металлов и металловедение **96**(4), 85 (2003).
6. I.S.Valeev, A.K Valeeva. // (2018) Letters on Materials, 8 (1), pp. 100-104.
7. T. Konkova, I. Valeev, S. Mironov i.e. // J. All. Comp. 659 (2016) 184-192.
8. I.Sh. Valeev, A. Kh. Valeeva, R. R. Ilyasov, O. Sh. Sitdikov, M. V. Markushev // Letters on Materials 9 (4), 2019 pp. 447-450.

# МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МЕТАЛЛОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА Al-Nb ПОЛУЧЕННОГО ДЕФОРМАЦИЕЙ СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

**Даниленко В.Н., Киеккужина Л.У., Мулюков Р.Р.**

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

**Аннотация.** Тонкие пластины Al и Nb с крупнозернистой структурой укладывали с чередованием слоев Al-Nb-Al затем деформировали путем сдвига под высоким давлением. Полученные образцы отжигали при температуре 500°C в течение 30 мин. С помощью рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа выявлено образование интерметаллидных соединений  $Al_3Nb$  доля которых растет в процессе отжига. В то же время значения микротвердости уменьшаются в процессе отжига.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-12-00440.

## Введение

Создание новых материалов одна из ключевых проблем физического материаловедения, обеспечивающее развитие современной техники. Композиционные материалы позволяют существенно повышать свойства готовых изделий различного назначения и поэтому играют важную роль в развитии многих отраслей современной промышленности.

В последнее время интерес представляют естественные или *in situ* композиты, где две или более упрочняющие фазы формируются в матрице в результате естественных процессов, например, при термическом воздействии. В результате такого способа получения композита, упрочняющие фазы имеют хорошее сопряжение с матрицей.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом развиваются деформационные методы получения естественных композитов. В работах [1-4] приведены результаты получения естественных композитов в бинарных системах Al-Nb [1], Al-Cu [2,3], Al-Mg [4].

Особый интерес представляет бинарная система Al-Nb исследованная в работе [1], где в качестве исходных компонентов использовали образцы с размером зерен меньше 0.5 мкм.

Целью данной работы является изучение влияния крупнозернистой структуры исходных материалов на микроструктуру и фазовый состав металломатричного композита Al-Nb, полученного деформацией сдвигом под давлением и последующим отжигом.

## Материалы и методы исследования

Тонкие пластины Al (чистота 99.1%) и Nb (чистота 99.7%) с крупнозернистой структурой укладывали в стопку Al-Nb-Al в весовом соотношении 22.5% Al -77.5% Nb. Стопку тонких пластин помещали между плоскими бойками наковальни Бриджмена и деформировались под давлением 5 ГПа на 5 оборот со скоростью 1 об/мин при комнатной температуре. После деформации образцы отжигали при температурах 500 и 550<sup>0</sup> С и выдержке 30 минут.

Полученные образцы исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием графитного кристалл монохроматора в Cu – K $\alpha$  излучении.

Энергодисперсионный анализ (ЭДА) исследованных образцов проводился на растровом электронном микроскопе VEGA 3 SBH.

Микротвердость образца методом восстановленного отпечатка проводили на оптическом микроскопе Axiovert 100A с использованием установки для измерения твердости МНТ-10. Статическая нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику в течение 10 секунд, составляла 100г.

## Результаты исследования

Результаты рентгеноструктурного анализа исследованного образца представлены на рисунках 1. После деформации на дифрактограмме образца обнаружены дифракционные максимумы алюминия и ниобия и дифракционный максимум от плоскости (002) интерметаллидного соединения  $Al_3Nb$  (рис. 1а). Отжиг при температуре  $500^{\circ}C$  привел к уширению максимума на  $2\theta=38.40$ , что может быть связано с появлением дифракционного максимума от плоскости (102) интерметаллидного соединения  $Al_3Nb$  (рис. 1б). Наблюдаемые смещения дифракционных максимумов от Al и Nb может быть связано с появлением твердого раствора ниобия в алюминии и алюминия в ниобии.

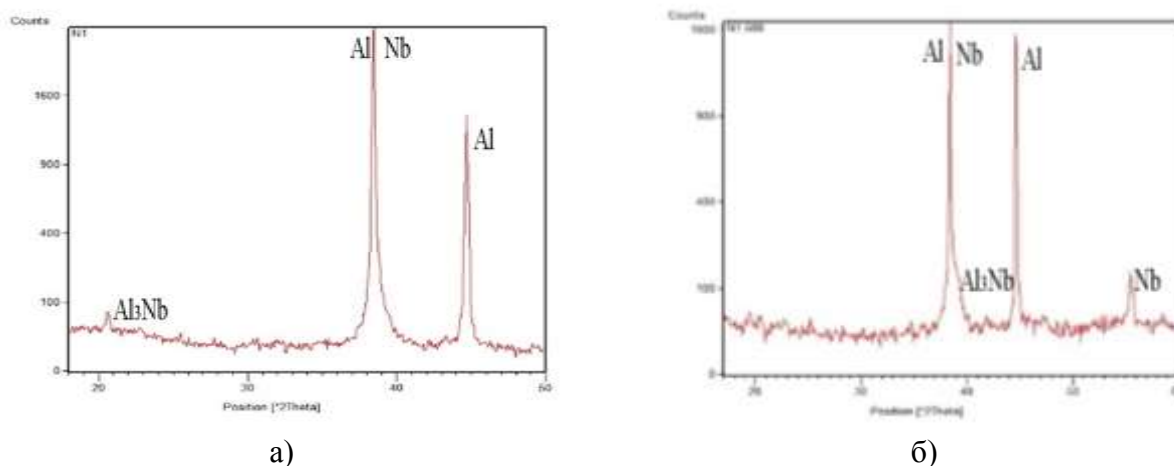
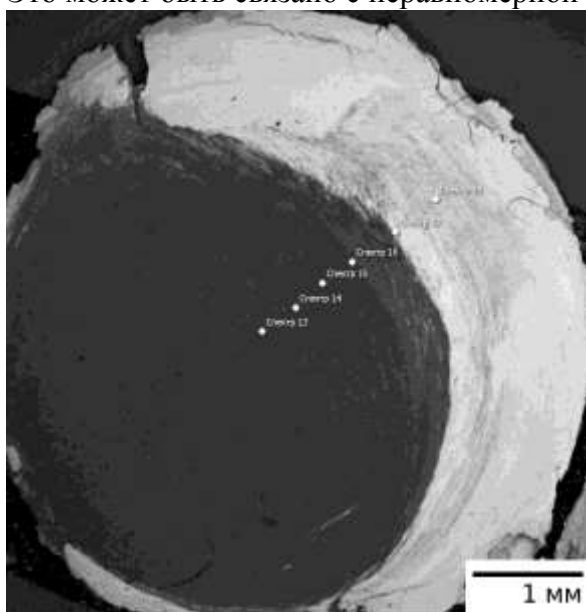


Рис. 1. Дифрактограмма образца после деформации а), и отжига при температуре:  $500^{\circ}C$  б)

Энергодисперсионный анализ с поверхности образца, проведенный после деформации трехслойной стопки Al-Nb-Al показал, что в центральной области перемешивание ниобия и алюминия не наблюдается, а на краю образца происходит перемешивание Al и Nb (рис.2). Это может быть связано с неравномерной деформацией по диаметру образца.



Название спектра	Al	Nb
Спектр 13	100	0
Спектр 14	100	0
Спектр 15	100	0
Спектр 16	100	0
Спектр 17	25,2	74,8
Спектр 18	26,2	73,8

а)

б)

Рис. 2. Результаты ЭДА образца Al-Nb-Al после деформации: электронное изображение образца а), содержание Al и Nb в исследованных точках б)

С учетом данных РСА (рис. 1а) можно утверждать, что фазовые превращения начинаются в процессе холодной пластической деформации.

Результаты измерения микротвердости исследованных образцов после отжига представлены на рис. 3. Микротвердость образца, отожжённого при температуре 500<sup>0</sup>С, уменьшается примерно в два раза по сравнению с деформированным образцом и только на одном краю образца остаётся на уровне деформированного образца. В тоже время по данным РСА наблюдается рост доли интерметаллидной фазы Al<sub>3</sub>Nb (рис 1 б).

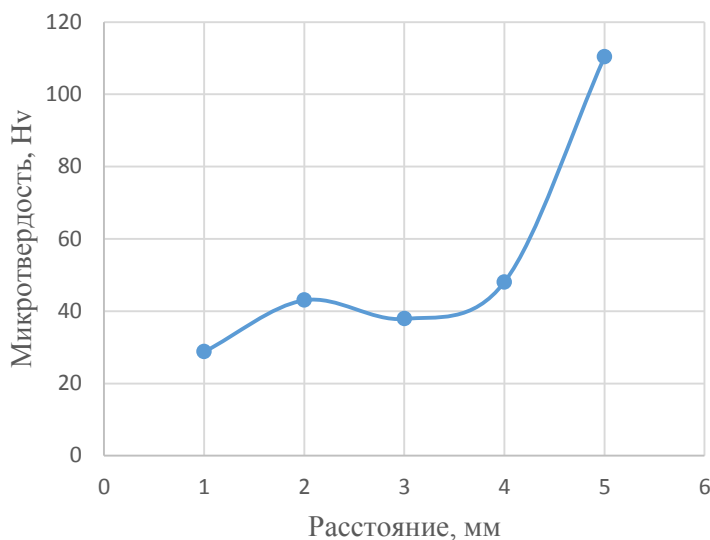


Рис.3. Микротвердость образца, отожженного при температуре 500<sup>0</sup>С

Уменьшение микротвердости после первого отжига при тех же условиях наблюдали в трехслойных образцах в бинарной системе AlNb в [1]. Такое поведение микротвердости связано с процессом фазообразования как в процессе деформации, так и в процессе отжига, а также состоянием исходных компонентов. Данное явление требует дальнейшего изучения.

### Заключение

Деформация сдвигом под квазигидростатическим давлением в наковальнях Бриджмена крупнозернистых пластин алюминия и ниобия и последующий отжиг формируют композит, где в твердом растворе ниобии в алюминии и алюминия в ниобии образуются и растут участки интерметаллидного соединения Al<sub>3</sub>Nb. Важную роль в формировании естественного композита в бинарной системе алюминия и ниобия играет большая доля границ зерен.

### Литература

1. В.Н. Даниленко, С.Н. Галышев, Р.Р. Мулюков // Перспективные материалы. 2009. Спец. Вып. 7. С. 94-97.
2. K. Oh-ishi, K. Egalati, H.S. Kim et al. // Acta Materialia. 2013. V.61. P. 3482-4389.
3. V.N. Danilenko, G.F. Korznikova, A.P. Zhilyaev et al. // 2018. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. V. 447. P. 012021
4. J.-K. Han, H.-J. Lee. et al.// Materials Science Engineering .A. 2017. V.684. P.328-327.



# АНАЛИЗ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА НИКЕЛЬ-ГРАФЕН ПОЛУЧЕННОГО РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ ОБРАБОТКИ

Л.Р. Сафина<sup>1</sup>, Ю.А. Баимова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Башкирский государственный университет, Уфа*

<sup>2</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

safliia@mail.ru

**Аннотация.** Композиты на основе графена обладают привлекательными механическими и физическими свойствами, которые открывают возможности для реализации новых конструкционных решений и технологических процессов. В данной работе методом молекулярной динамики исследованы методы получения и анализ свойств нанокompозитов, состоящих из смятых чешуек графена и наночастиц Ni, полученные разными способами обработки при разных температурах. Было получено, что деформация структуры при повышенных температурах приводит к появлению химических связей между отдельными единичными элементами структуры и за счет возникновения ковалентных связей повышаются прочностные свойства композита.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 20-72-10112.

## Введение

Скомканный графен является перспективным объектом исследования не только с точки зрения изучения его собственных свойств, но также изучение взаимодействия трехмерных наноматериалов с металлическими наночастицами, обладающих новыми уникальными физическими, электронными и механическими свойствами. Скомканный графен представляет собой систему смятых чешуек графена, связанных силами Ван-дер-Ваальса. Благодаря его особой структуре поры скомканного графена могут быть использованы для транспортировки других материалов, например, металлических наночастиц в результате чего может быть получен композитный материал. Прогнозируется применение объемных структур на основе графена и наночастиц металлов в электронике, для создания композитов нового поколения, в энергетике, биомедицине, для разработки нового поколения суперконденсаторов, фильтров и др [1].

## Описание модели

Одним из эффективных методов исследования структуры и свойств наноматериалов является моделирование, в частности метод молекулярной динамики (МД). Метод МД позволяет исследовать достаточно большие трехмерные углеродные структуры, в том числе во взаимодействии с атомами других элементов. Для описания межатомных взаимодействий в рассматриваемой структуре на основе скомканного графена и наночастиц никеля используются два потенциала – потенциал AIREBO для взаимодействия углерод-углерод и потенциал Морзе для описания взаимодействия никель-никель и никель-углерод [2]. Для описания взаимодействия атомов были выбраны параметры, предложенные в работах [3, 4].

Единичный элемент трехмерной структуры – свернутая графеновая чешуйка (252 атомов углерода) получена в результате вырезания атомных рядов из углеродной нанотрубки. Наночастицы никеля (47 атомов никеля) помещались внутрь такой чешуйки, после чего она транслировалась вдоль трех координатных осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  так, чтобы получить ячейку моделирования  $4 \times 4 \times 4$  единичных элементов. Общее количество атомов в системе составляет  $N = 19136$ . В работе применялись периодические граничные условия вдоль всех направлений. Начальная структура показана на рис. 1а.

Для получения композита никель-графен, выбрано два способа деформационной обработки: (а) гидростатическое сжатие при разных температурах  $T = 1000; 1200; 1500$  К и (б) предварительный отжиг при  $T = 1000$  К с последующим гидростатическим сжатием при 300, 800 и 1000 К до максимально возможных плотностей. Как пример, на рис. 1б

представлена структура после гидростатического сжатия при 1000 К. Поскольку температура плавления наночастицы никеля составляет меньше 2000 К были выбраны температуры вплоть до температуры плавления [5]. Постоянство температуры поддерживалось термостатом Носе-Хувера.

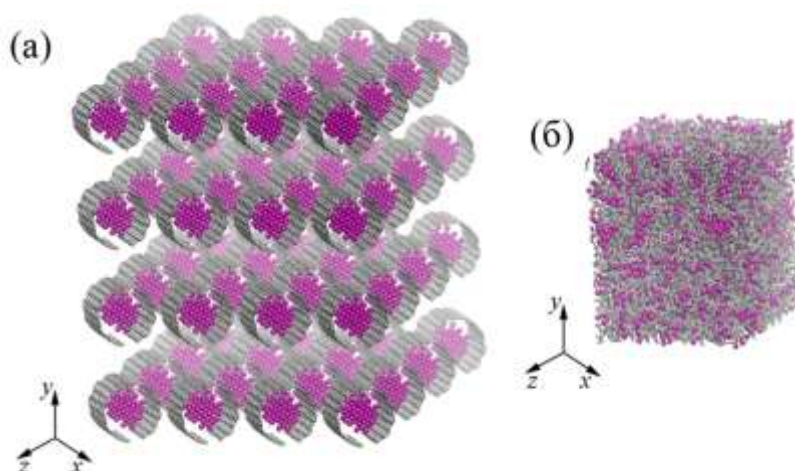


Рис. 1. (а) Свернутые графеновые чешуйки, заполненные наночастицами никеля. (б) Структура после гидростатического сжатия при 1000 К. Серым показаны атомы углерода, фиолетовым – атомы частиц.

После того как была проведена деформационно-термическая обработка, исследуются прочностные характеристики полученных структур, что позволит установить был ли сформирован композитный материал в процессе обработки. Для этого структуры подвергают одноосному растяжению вдоль направления  $x$ .

### Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены кривые давление-деформация при растяжении для структур гидростатически сжатых при 1000, 1200 и 1500 К и полученных отжигом при 1000 К с последующим гидростатическим сжатием при 300, 800 и 1000 К.

Как видно из кривых, повышение температуры хорошо влияет на процесс формирования композита никель-графен. Как было показано ранее, при нулевой температуре формирование композитной цельной структуры не происходит [6], кривые давление-деформация в процессе растяжения имеют хорошо выраженный участок плато, свидетельствующий о том, что разрыва связей (кроме Ван-дер-Ваальсовых) не происходит. При повышенных температурах видно, что происходит понижение напряжений в момент, когда начинается разрыв ранее сформированных под давлением ковалентных связей.

Все структуры выдерживают большие степени деформации. При температуре выше 1000 К начинают появляться новые прочные ковалентные связи между чешуйками графена. Анализ ближайших соседей подтвердил, что вместе с повышением температуры обработки растет и количество атомов углерода, изменяющие свою гибридизацию с  $sp^2$  на  $sp^3$ .

### Заключение

Методом МД были исследованы способы получения и особенности формирования композита никель-графен. Исследование формирования композита было проведено в большом диапазоне температур. Обнаружено, что при температурах выше 1000 К, может происходить ковалентное связывание графеновых чешуек и образование связей между отдельными структурными элементами. При этом температура обработки должна быть меньше температуры плавления наночастиц, но близко к ней, чтобы наночастицы никеля становились мягкими и могли равномерно распределиться по углеродной матрице.

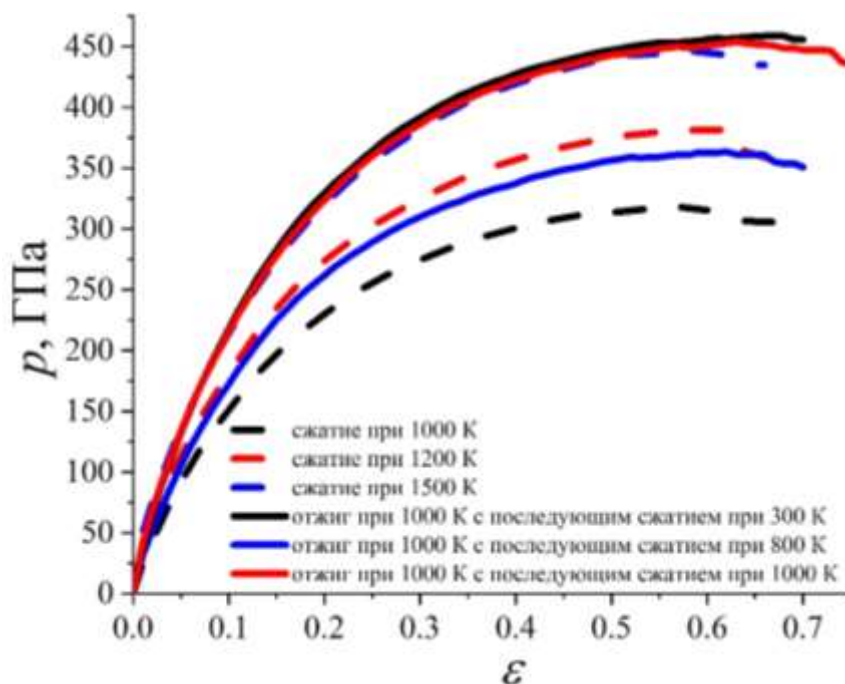


Рис. 2. Зависимость давления от деформации в процессе растяжении для структур, полученных при разных условиях обработки.

Настоящая работа показала, что гидростатическое сжатие и отжиг с последующим сжатием при повышенных температурах являются одним из эффективных способов изготовления композитов на основе графена и никеля. Продолжением данной работы станет исследование других прочностных характеристик и механических свойств полученных различными способами композитов.

### Литература

1. H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J.T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai // Nano Letters. 2011. V.11. P. 2644–2647.
2. Л.Р. Сафина, Ю.А. Баимова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2019. Т. 16. №1. С. 30-36.
3. K. P. Katin, V. S. Prudkovskiy, M. M. Maslov // Micro Nano Letters. 2018. V. 13. P. 160-164.
4. L.A. Girifalco, V.G. Weizer // Phys. Rev. 1959. V.114. Pp.687-690.
5. L.R. Safina, J.A. Baimova, R.R. Mulyukov // Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes. 2019. V. 5. P. 1-11
6. L.R. Safina, J.A. Baimova // Micro & Nano Letters. 2019. P. 1-5

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ЧИСТОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

**Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Малехонова Н.В., Болдин М.С., Андреев П.В., Сметанина К.Е.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
elancev@nifti.unn.ru*

**Аннотация.** Показано, что процесс усадки нанопорошков лимитируется скоростью зернограничной диффузии с аномально низкими значениями энергии активации. Установлено, что снижение энергии активации ЭИПС может быть обусловлено влиянием кислорода на диффузионную проницаемость границ зерен карбида вольфрама на стадии интенсивного уплотнения, а также аномальным ростом зерен на стадии высокотемпературного спекания. Кинетика ЭИПС нанопорошковых композиций WC-W<sub>2</sub>C-WO<sub>3</sub>-W на стадии интенсивного уплотнения контролируется скоростью процессов припекания частиц оксидов с их одновременной трансформацией в частицы W<sub>2</sub>C, а потом, на стадии высокотемпературного спекания, процессом пластического течения частиц W<sub>2</sub>C в присутствии частиц вольфрама.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение №18-73-10177)

## **Введение**

В настоящее время твердые сплавы на основе карбида вольфрама являются одним из часто применяемых материалов в станкостроительной отрасли, которая предъявляет все более высокие требования к физико-механическим свойствам и эксплуатационным характеристикам (прочности, твердости, трещиностойкости и износостойкости) металлорежущего инструмента [1-3]. Сочетание высокой прочности, твердости и трещиностойкости наблюдается для твердых сплавов WC-Co [1-3], а дополнительное повышение их характеристик часто связывают с возможностью формирования однородной ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [4-6].

Вместе с тем следует отметить, что, хотя применение легкоплавкой металлической связующей фазы позволяет обеспечить повышение трещиностойкости и прочности на изгиб, оно неминуемо приводит к снижению твердости карбида вольфрама, а также к снижению максимальных допустимых температур в зоне резания, что накладывает существенные ограничения на скорость резания. Это обстоятельство обуславливает попытки разработать новую группу конструкционных керамик на основе чистого карбида вольфрама для керамического металлорежущего инструмента, предназначенного для чистовой и получистовой обработки вязких конструкционных материалов.

Целью работы является исследование особенностей высокоскоростного спекания нанопорошков карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода, полученных методом плазмохимического синтеза, а также исследование их структуры и физико-механических свойств.

## **Объекты исследования, экспериментальные методики**

В качестве объектов исследования в работе выступили нанопорошки монокарбида вольфрама  $\alpha$ -WC с различным содержанием кислорода, углерода и примесных фаз (полукарбида W<sub>2</sub>C, вольфрама  $\alpha$ -W) полученные плазмохимическим методом. Нанопорошки системы W-C получены в процессе восстановительного синтеза из триоксида вольфрама WO<sub>3</sub> и метана в азотоводородной (H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) дуговой термической плазме. Полученные порошки представляют собой смесь W<sub>2</sub>C, WC<sub>1-x</sub> ( $\beta$ -WC),  $\alpha$ -W, оксидов вольфрама и углерода с преобладанием в полученной смеси полукарбида W<sub>2</sub>C (~ 65 об.%). Синтез монокарбида вольфрама проводился в среде водорода при температуре 950-1050°C, в течение 3-5 ч. За счет

варьирования температуры и времени отжига в водороде варьировали концентрацию кислорода и объемную долю частиц ( $W_2C$ ,  $\alpha-W$ ) в синтезированных нанопорошках.

Компактирование образцов диаметром 12 мм и высотой  $h = 3$  мм проводилось методом ЭИПС при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625. Спекание проводилось в вакууме (4 Па), путем пропускания миллисекундных (3.3 мс) импульсов постоянного тока большой мощности (до 5 кА) через графитовую пресс-форму. Спекание осуществлялось путем нагрева с заданной скоростью (50 °С/мин) до температуры спекания  $T_s = 1500^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением в свободном режиме. Величина приложенной нагрузки составляла 70 МПа. Выдержка при температуре спекания отсутствовала ( $t = 0$ ).

Исследования структуры образцов проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Измерение среднего размера зерен ( $d$ ) проводилось методом хорд с точностью  $\pm 0.1$  мкм. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился при помощи дифрактометра Shimadzu XDR-7000S (излучение  $CuK\alpha$ , скорость сканирования 0.25 °/мин). Плотность образцов ( $\rho$ ) измерена методом гидростатического взвешивания при помощи аналитических лабораторных весов Sartorius CPA 225D. Погрешность определения  $\rho$  составляла 0.01 г/см<sup>3</sup>. Твердость по Виккерсу ( $H_v$ ) измерялась с помощью микротвердомера “Struers Duramin-5” (нагрузка 2 кг).

### Анализ результатов

Обобщая результаты анализа можно сделать заключение, что процесс электроимпульсного плазменного спекания плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама носит многостадийный характер, интенсивность которого зависит, в первую очередь, от концентрации кислорода и углерода в синтезированных нанопорошках. Изменение концентрации кислорода оказывает влияние на интенсивность образования фазы  $W_2C$ , интенсивность аномального роста зерен, стадийность процесса спекания и, как следствие, на физико-механические свойства спеченных керамик. С практической точки зрения, для минимизации процесса образования нежелательных фаз ( $W_2C$ ,  $\alpha-W$ ,  $WO_3$  и др.) и связанных с ним негативных явлений (аномальный рост зерен), следует использовать нанопорошки с повышенным содержанием углерода. Вместе с тем следует отметить, что концентрация «вводимого» углерода, например, в форме коллоидного графита, должна быть связана с концентрацией кислорода в плазмохимическом нанопорошке, которая в процессе хранения непрерывно увеличивается. Это делает крайне затруднительным корректный подбор концентрации углерода в нанопорошках, поскольку его недостаток будет приводить к образованию нежелательных фаз, а избыток – к наличию графито-подобных частиц в структуре спеченных керамик, влияние которых физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики (прочность на изгиб, динамическая прочность, износостойкость при повышенных температурах) керамик и режущего инструмента может быть отрицательным. Отдельно следует отметить и проблему равномерного введения углерода (графита) в нанопорошки карбида вольфрама, обладающие большой склонностью к агломерированию, проблему намола сторонних примесей и повторного окисления при длительном перемешивании нанопорошков и др. Более перспективным, по нашему мнению, может являться выбор оптимальных режимов плазмохимического синтеза, позволяющих осуществлять контролируемое управление толщиной ультратонких углеродсодержащих слоев на поверхности наночастиц карбида вольфрама  $\alpha-W_2C$ . Это, в перспективе, может позволить создать условия для создания наночастиц со структурой «ядро ( $\alpha-W_2C$ ) – оболочка (графит)», отличающихся повышенной стабильностью в условиях высокоскоростного спекания.

### Выводы

1. Кинетика высокоскоростного спекания нанопорошков монокарбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода и малым наличием частиц  $W_2C$  носит двухстадийный

характер, интенсивность которого определяется интенсивностью процессов диффузии углерода по границам зерен. Низкие значения эффективной энергии активации спекания на стадии интенсивного уплотнения обусловлены, в первую очередь, повышенной концентрацией кислорода и наличием нанотолщинных слоев оксидов на поверхности синтезированных наночастиц. Это, вероятно, изменяется диффузионную проницаемость границ зерен и способствует ускорению процесса гетеродиффузии углерода по границам зерен карбида вольфрама. Незначительное снижение энергии активации спекания на завершающей стадии уплотнения обусловлено аномальным ростом зерен, «зародышами» для которого выступают частицы  $W_2C$ , которые присутствуют в нанопорошке изначально или образовались в процессе спекания окисленного нанопорошка.

2. Кинетика электроимпульсного плазменного спекания нанопорошков с повышенным содержанием оксидов и частиц вольфрама на стадии интенсивного уплотнения контролируется скоростью процессов припекания частиц вольфрама с их одновременной трансформацией в частицы  $W_2C$ , а потом, на стадии высокотемпературного спекания, процессом пластического течения частиц  $W_2C$  в присутствии частиц вольфрама.

3. Образцы керамик, спеченные из нанопорошков с повышенным содержанием кислорода, характеризуются близкой к теоретической плотностью, ультрамелкозернистой структурой (размер зерна менее 0.3 мкм), высокой твердостью (более 30 ГПа) и повышенной трещиностойкостью ( $5.1-5.5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ). Хорошее сочетание высокой твердости и трещиностойкости достигнуто при электроимпульсном плазменном спекании нанопорошков с начальным содержанием углерода 6.08%, кислорода 1.32% и малой (менее 1%) объемной долей частиц  $W_2C$  – полученные образцы имеют высокую плотность (98.28%), ультрамелкозернистую структуру (средний размер зерна 0.23 мкм), повышенную твердость по Виккерсу  $H_v = 30.5 \text{ ГПа}$  при минимальной трещиностойкости  $\sim 6.5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

## Литература

1. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСИС, 2001, 428 с.
2. Креймер Г.С. Прочность твердых сплавов. М.: Metallurgy, 1971, 247 с.
3. Лошак М.Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. Киев: Наукова думка, 1984, 328 с.
4. Панов В.С., Зайцев В.С. Тенденции развития технологии ультрадисперсных и наноразмерных твердых сплавов. Обзор. Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014, №3, с.38-48.
5. Курлов А.С., Ремпель А.А., Благовещенский Ю.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Твердые сплавы WC-6масс.%Co и WC-10масс.%Co на основе нанокристаллических порошков. Доклады академии наук. 2011, т.439, №2, с.215-220.
6. Chuvil'deev V.N., Blagoveshchenskiy Yu.V., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Sakharov N.V., Isaeva N.V., Shotin S.V., Belkin O.A., Popov A.A., Smirnova E.S., Lantsev E.A. Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis. Journal of Alloys and Compounds, 2017, v.708, p. 547-56.

# ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ Al-X (X=Cu, Fe, Ti)

Киеккужина Л.У.<sup>1,2</sup>, Нурджанов Т.Б.<sup>1,2</sup>, Решетников Е. А.<sup>1,2</sup>, Усманов Р. Р.<sup>1,2</sup>, Назаров К.С.<sup>1</sup>, Хисамов Р.Х.<sup>1</sup>, Даниленко В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup> *Бакирский Государственный Университет, Уфа*

leilamtm@mail.ru

**Аннотация.** Трехслойные образцы бинарных систем Al-X, где X=Cu, Fe, Ti деформировали сдвигом под высоким давлением при комнатной температуре. Рентгеноструктурный и энергодисперсионный анализ полученных образцов показал образование интерметаллидных соединений Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub> и TiAl<sub>6</sub>. В образцах с укладкой Al-Ti-Al и Al-Fe-Al микротвердость равномерна по всему диаметру. В образцах с укладкой Cu-Al-Cu и Fe-Al-Fe наблюдается рост микротвердости от центра к краю.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-12-00440.

## Введение

Твердофазная реакция, протекающая при деформации сдвигом под высоким давлением бинарной системы разнородных металлов, может привести к образованию интерметаллидных соединений. На данный момент деформацией сдвигом под высоким давлением были получены интерметаллидные соединения в бинарных системах Al-Cu [1], Al-Mg [2], Mg-Zn [3].

Образование интерметаллидных соединений при деформации сдвигом под давлением происходит не всегда. Так в системе Cu-Ta [4] были получены только твердые растворы соединений. В работе [5] в бинарных системах Al-Ti и Al-Fe не наблюдали образование интерметаллидов.

Целью данной работы является исследование влияния деформации сдвигом под давлением на твердофазное формирование интерметаллидных соединений в бинарных системах Al-X, где X=Cu, Fe, Ti.

## Материалы и методы исследования

Тонкие 5 мм диски алюминия, меди, железа и титана укладывали в стопки Cu-Al-Cu, Fe-Al-Fe, Al-Fe-Al, Al-Ti-Al, Ti-Al-Ti. Стопки помещали между плоскими бойками наковальни Бриджмена и деформировали под давлением 6 ГПа со скоростью 2 об/мин при комнатной температуре. Образцы Cu-Al-Cu, Fe-Al-Fe, Ti-Al-Ti деформировали на 10 оборотов, Al-Ti-Al на 5 оборотов, а образец Al-Fe-Al на 4 оборота.

Полученные образцы исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием графитного монохроматора в Cu – K $\alpha$  излучении. Анализ микроструктуры поперечного сечения проводился в зонах центра, половины радиуса и края образцов на растровом электронном микроскопе Tescan Mira 3LMN с детектором обратно рассеянных электронов. Энергодисперсионный анализ (ЭДА) каждой зоны проводился по трем линиям на микроскопе VEGA 3 SBH. На всех исследованных линиях через каждые 2,5 мкм определялся элементный состав.

Измерение микротвердости проводили по методу восстановленного отпечатка на оптическом микроскопе Axiovert 100A с использованием установки для измерения твердости МНТ-10. Статическая нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику в течение 10 секунд, составляла 100г.

## Результаты и их обсуждение

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов Cu-Al-Cu, Al-Fe-Al и Al-Ti-Al приведены на рисунке 1. По результатам РСА в образце Cu-Al-Cu присутствуют дифракционные максимумы меди, алюминия и интерметаллидного соединения  $Al_4Cu_9$  (303).

РСА образцов бинарной системы Al-Fe показал наличие дифракционного максимума от интерметаллидного соединения  $Al_9Fe_2$  помимо максимумов алюминия и железа (рис. 1б). На дифрактограмме образца Al-Ti-Al обнаружены максимумы Al,  $\alpha$ -Ti и интерметаллидного соединения  $TiAl_6$  (рис. 1в). Образец Ti-Al-Ti взорвался в наковальне Бриджмена после деформации на 10 оборотов.

В работе [1] РСА образца Cu-Al-Cu после деформации помимо интерметаллидного соединения  $Al_4Cu_9$  показал формирование  $Al_2Cu$ . В работе [5] образование интерметаллидов в системах Al-Ti и Al-Fe не наблюдается.

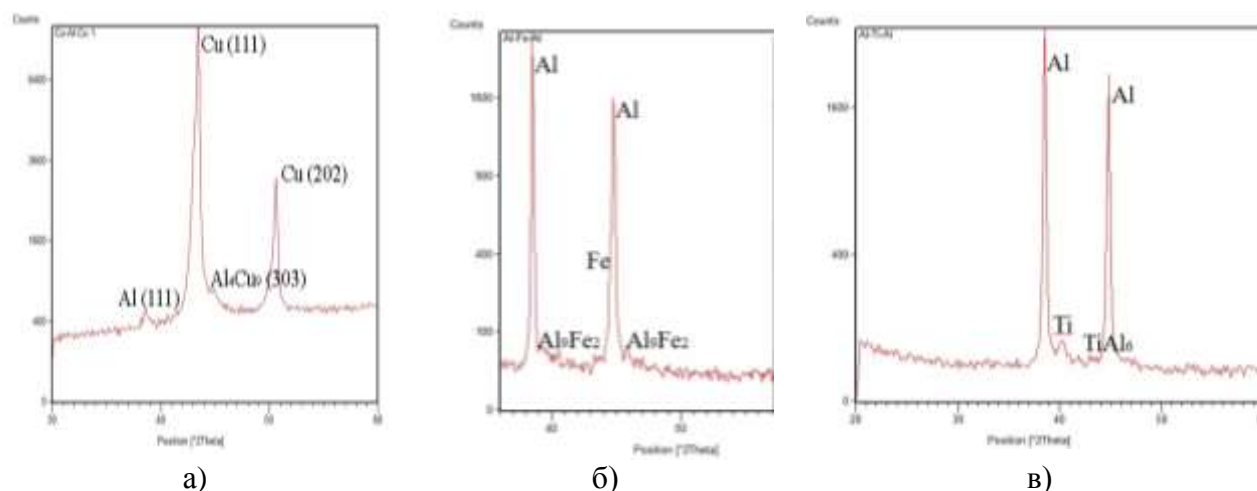


Рис. 1. Дифрактограмма образца Cu-Al-Cu а), Al-Fe-Al б) и Al-Ti-Al в)

Анализ микроструктуры поперечного сечения образцов показал, что образцы Cu-Al-Cu и Al-Fe-Al имеют трехслойную структуру в зонах центра и половины радиуса. Зона края этих образцов представляет собой ламели (полосы) алюминия и железа в слое меди и алюминия соответственно. Образец Fe-Al-Fe по всей ширине имеет трехслойную структуру. При большем увеличении были обнаружены тонкие ламели железа в слое алюминия в зонах половины радиуса и края. Поперечное сечение образца Al-Ti-Al представляет собой небольшие участки титана в слое алюминия по всей толщине образца.

Энергодисперсионный анализ поперечного сечения образцов показал, что в образце Cu-Al-Cu присутствуют точки, содержание меди и алюминия в которых соответствуют соединениям: AlCu,  $Al_2Cu$ ,  $Al_9Cu_{11}$ ,  $Cu_3Al$ ,  $Cu_4Al$ ,  $Al_3Cu_2$  и  $Al_4Cu_9$ . В образце Fe-Al-Fe были обнаружены точки, соответствующие  $Al_9Fe_2$  и  $AlFe_3$ , а в образце Al-Fe-Al:  $Fe_2Al$ ,  $Al_4Fe$ ,  $Al_{13}Fe_4$ ,  $Al_2Fe$ ,  $Al_6Fe$ ,  $AlFe$ ,  $AlFe_3$  и  $Al_9Fe_2$ . В образце Al-Ti-Al обнаружены точки, соотношение алюминия и титана в которых соответствует соединениям:  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $Al_3Ti$  и  $TiAl_6$ .

Результаты измерения микротвердости приведены на рисунке 2. Как видно из рисунка, в образцах Cu-Al-Cu и Fe-Al-Fe наблюдается значительный рост микротвердости от центра к краям. В центре образцов микротвердость выше чем у исходных меди (~110 Hv) и железа (~250 Hv). Рост микротвердости связан с деформацией и образованием интерметаллидных соединений.

Значения микротвердости образца Al-Ti-Al однородны по всему образцу и колеблются около 72 Hv. Микротвердость образца Al-Fe-Al повышается до 142Hv с одного краю, в центре значения колеблются в пределах 75 Hv. Значения микротвердости данных образцов значительно выше чем у исходного алюминия (~30 Hv) и значительно ниже чем у исходного титана (~240 Hv) и железа.



Несмотря на образование интерметаллидов, в образцах Al-Ti-Al и Al-Fe-Al значение микротвердости значительно ниже, чем в работе [5], в которой на краях микротвердость достигает 350 Hv и 330 Hv для систем Al-Ti и Al-Fe соответственно. Это может быть связано с тем, что в работе [5] образцы Al-Ti-Al и Al-Fe-Al деформировали на 50 и 20 оборот соответственно.

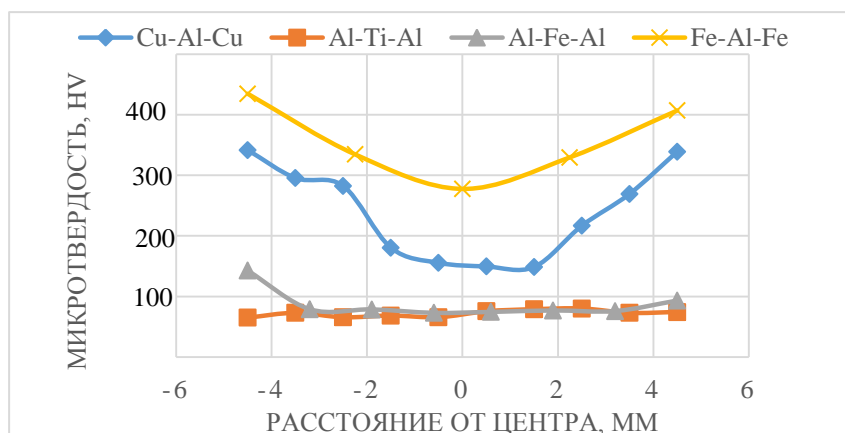


Рис. 2. Результаты измерения микротвердости деформированных образцов

### Выводы

Таким образом, деформацией кручением под давлением бинарных систем Al-Cu, Al-Fe, Al-Ti были получены интерметаллидные соединения  $Al_4Cu_9$ ,  $Al_9Fe_2$  и  $TiAl_6$ .

Энергодисперсионный анализ показал, во всех исследованных бинарных системах наличие точек соотношения элементов в которых соответствуют следующим интерметаллидным соединениям:

- в системе Al-Cu:  $AlCu$ ,  $Al_2Cu$ ,  $Al_9Cu_{11}$ ,  $Cu_3Al$ ,  $Cu_4Al$ ,  $Al_3Cu_2$  и  $Al_4Cu_9$ ;
- в системе Al-Fe:  $Fe_2Al$ ,  $Al_4Fe$ ,  $Al_{13}Fe_4$ ,  $Al_2Fe$ ,  $Al_6Fe$ ,  $AlFe$ ,  $AlFe_3$  и  $Al_9Fe_2$ ;
- в системе Al-Ti:  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $Al_3Ti$  и  $TiAl_6$ .

Увеличение микротвердости в исследованных образцах связано с деформацией и твердофазным образованием интерметаллидных соединений.

### Литература

1. V N Danilenko, S N Sergeev, J A Baimova, G F Korznikova, R Kh Khisamov, K S Nazarov, A M Glezer, R R Mulyukov. An approach for fabrication of Al-Cu composite by high pressure torsion. // Material Letter. 2019. V. 236. PP. 51-55
2. J.K. Han, H.O. Lee, J. Jang M. Kawasaki, T.G. Langdon // Materials Science and Engineering A. 2017. V. 684. P. 318-327
3. David Hernández-Escobar, Zia Ur Rahman, Hakan Yilmazer, Megumi Kawasaki & Carl J. Boehlert. Microstructural evolution and intermetallic formation in Zn-Mg hybrids processed by High-Pressure Torsion. // Philosophical Magazine. 2019. V. 99. NO. 5. PP. 557 – 584
4. Tayebeh Mousavi, Jiaoyan Dai, Piotr Bazarnik, Pedro Henrique R. Pereira, Yi Huang, Malgorzata Lewandowska, Terence G. Langdon. Fabrication and characterization of nanostructured immiscible Cu-Ta alloys processed by high-pressure torsion. // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 832. PP. 155007-155015
5. Megumi Kawasaki, Jae-Kyung Han, Dong-Hyun Lee, Jae-il Jang, Terence G. Langdon // Fabrication of nanocomposites through diffusion bonding under high-pressure torsion. 2018. V 33. PP. 2700-2710

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Al-0.5Mg-Sc

**Я.С. Шадрин, А.В. Нохрин, В.И. Копылов, А.А. Бобров, В.Н. Чувильдеев**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород  
janashadr@gmail.com*

**Аннотация.** Изучена термическая стабильность зеренной структуры, механических свойств и удельного электросопротивления субмикроструктурных (СМК) сплавов Al-0.5%Mg с 0.2, 0.3, 0.4, 0.5%Sc, полученных методом индукционного литья и равноканального углового прессования. СМК сплавы обладают высокой термической стабильностью, а также хорошим комплексом прочности и электропроводности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-13-00306.

## Введение

В настоящее время высокопрочные мелкозернистые алюминиевые сплавы – перспективное направление в электроэнергетике, а также в авиационной и космической промышленности. К электротехническим алюминиевым сплавам предъявляются повышенные требования по оптимальному сочетанию прочности, пластичности и электропроводности при комнатной и повышенных температурах.

Одними из наиболее интенсивно изучаемых алюминиевых сплавов являются сплавы системы Al-Sc, на основе которых разработан целый ряд промышленных алюминиевых сплавов. Скандий является одним из самых эффективных легирующих элементов алюминиевых сплавов. Небольшая добавка скандия (0.2-0.3 вес.%) способствует повышению прочности деформируемых алюминиевых сплавов на 100-150 МПа, измельчению литой зеренной структуры, заметному улучшению свариваемости и увеличению коррозионной стойкости сплавов. Выделяющиеся при отжиге наночастицы  $Al_3Sc$  тормозят развитие процессов рекристаллизации, что позволяет одновременно повышать более чем в 2 раза значения предела текучести и предела прочности.

Целью работы является изучение термической стабильности структуры и механических свойств СМК сплавов Al-0.5Mg-Sc.

## Материалы и методика эксперимента

В качестве объектов исследования выступали сплавы Al-0.5 вес.% Mg с различным содержанием скандия (0.2, 0.3, 0.4, 0.5 вес.% Sc), полученные методом индукционного литья. После литья сплавы закалке и гомогенизации не подвергались. СМК структура в заготовках формировалась методом РКУП по следующим режимам при температуре 225 °С (N=4).

Для исследования структуры сплавов использовался металлографический микроскоп Leica IM DRM и растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6490. Удельное электросопротивление (УЭС) измерялось вихретоковым методом с помощью прибора SIGMATEST 2.069. Исследования микротвердости ( $H_v$ ) проводились с помощью твердомера HVS 1000. Отжиг сплавов проводился в интервале температур от 200 до 500 °С.

## Экспериментальные результаты

В исходном состоянии литые сплавы Al-0.5Mg-Sc характеризуются однородной крупнозернистой структурой. Средний размер зерна уменьшается от 1000-1200 мкм до 30-40 мкм при увеличении концентрации скандия от 0.2 вес.% до 0.5 вес.%. Исследования удельного электросопротивления показали, что при увеличении содержания скандия в литых сплавах от 0 до 0.4% наблюдается плавное увеличение УЭС от 2.98-2.99 до 3.74 мкОм·см. Зависимости  $H_v(T)$  имеют трехстадийный характер, обусловленный выделением и ростом

некогерентных частиц второй фазы при отжиге (рис. 1а). Как видно из рис. 1а, при увеличении содержания скандия от 0 до 0.5% в литых сплавах наблюдается увеличение  $H_v$  на 80 МПа (от 300 МПа до 380 МПа).

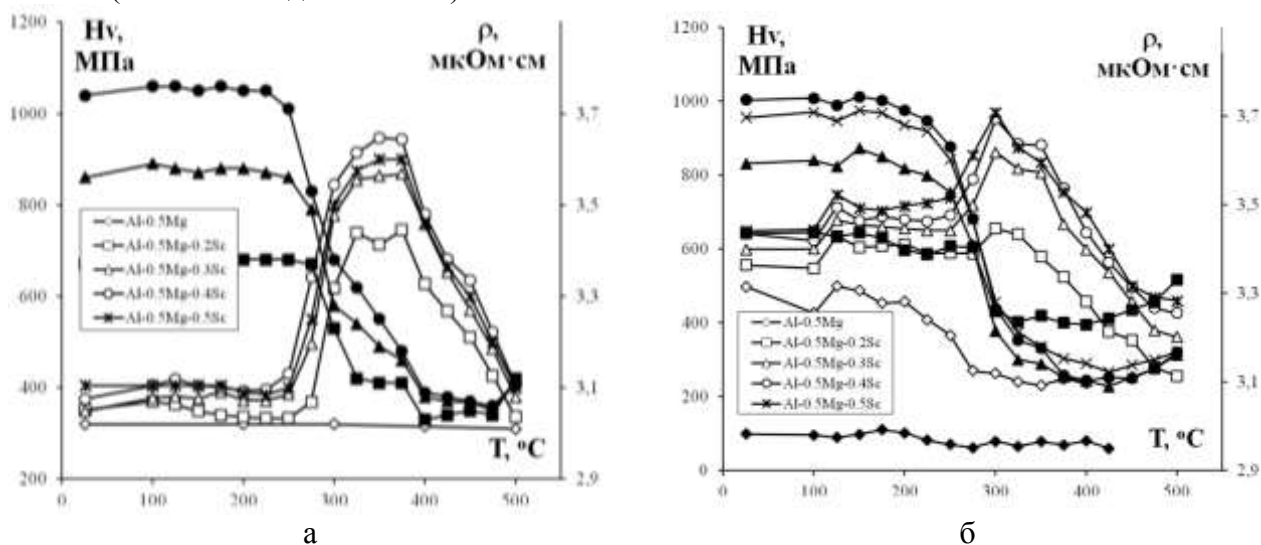


Рис. 1. Графики зависимости  $H_v(T)$ ,  $\rho(T)$  для литых и СМК сплавов Al-0.5Mg-Sc

После РКУП формируется однородная СМК структура; средний размер зерна в сплавах незначительно уменьшается от 0.8-1 мкм до 0.4-0.5 мкм при повышении содержания скандия от 0 до 0.5 вес.%. Величина УЭС для СМК сплавов превышает величину УЭС литых сплавов на 0.01-0.04 мкОм·см, что соответствует масштабу влияния дефектов на УЭС металлов. СМК сплавы обладают высокими механическими свойствами – увеличение концентрации скандия в СМК сплавах Al-0.5Mg-Sc от 0 до 0.5% приводит к увеличению микротвердости от 500 до 650 МПа.

Зависимости  $H_v(T)$  для СМК сплавов имеют сложный характер (рис. 1б). Как видно из рис. 1б, нагрев до температуры отжига 125 °С приводит к началу разупрочнения СМК сплава Al-0.5Mg, интенсивная стадия которого завершается при температуре 275 °С. Микротвердость СМК сплава Al-0.5Mg на этой стадии уменьшается от 500 до 270 МПа, и, при дальнейшем повышении температуры отжига до 400 °С, уменьшается до 230-235 МПа.

В структуре литых и СМК сплавов присутствуют первичные частицы  $Al_3Sc$  субмикронного размера (0.3-1.2 мкм), количество которых увеличивается с повышением содержания скандия в сплаве. Анализ результатов измерения удельного электросопротивления показывает, что в сплавах с 0.4 и 0.5 вес.%Sc объемная доля первичных частиц достигает 0.04 об.% и 0.11 об.%, соответственно.

Легирование скандием СМК сплава Al-0.5Mg приводит к повышению термической стабильности – температура начала рекристаллизации в легированных скандием СМК сплавах составляет 375 °С, в то время как в СМК сплаве Al-0.5Mg она не превышает 225 °С. Средний размер зерна и объемная доля рекристаллизованной структуры уменьшаются с увеличением содержания скандия – после отжига 375 °С (30 мин) средний размер рекристаллизованного зерна в сплавах с 0.2, 0.3, 0.4 и 0.5%Sc составляет 4.5, 4.0, 3.4 и 3.1, мкм, соответственно, а после 30-минутного отжига при температуре 500 °С –  $d_R = 253, 8.5, 7.1$  и 5.0 мкм, соответственно. Отметим, что в сплавах с 0.3-0.5 вес.% даже после нагрева до 500 °С в структуре металла присутствуют области нерекристаллизованной структуры, а при увеличении содержания Sc от 0.3 до 0.5 вес.% величина  $f_R$  незначительно уменьшается от 76% до 63%.

Для анализа механизмов распада твердого раствора, зависимости УЭС от времени отжига были перестроены в зависимости объемной доли выделяющихся частиц  $Al_3Sc$ . В соответствии с уравнением Джонсона - Мела - Авраами – Колмогорова:  $f_v(t, T) = f_{v0}[1 - \exp(-(t/\tau)^n)]$  определим значения энергии активации  $Q$  и численного

коэффициента  $n$ , характеризующих механизм распада. Эти параметры могут быть определены из экспериментальных зависимостей УЭС, представленных в двойных логарифмических координатах  $\ln[\ln(1-f_v/f_{v0})] - \ln t$  (см. рис. 2) - в случае постоянных  $n$  эти зависимости должны представлять собой прямые линии, угол наклона которых определяет величину параметра  $n$ , а свободный коэффициент равен  $n \cdot \ln t$ . Энергия активации может быть определена по углу наклона зависимости  $\ln t - T_m/T$ , где  $T_m$  – температура плавления алюминия.

Анализ представленных на рис. 2 зависимостей показывает, что на стадии интенсивного изменения УЭС зависимости  $\ln[\ln(1-f_v(t)/f_{v(max)})] - \ln t$  с высокой степенью точности могут быть интерполированы двумя прямыми линиями с «большим»  $n_1$  и «малым»  $n_2$  значениями коэффициента интенсивности распада. Изменение величины коэффициента  $n$  в процессе отжига может быть признаком одновременного действия нескольких - в простейшем случае - двух механизмов распада.

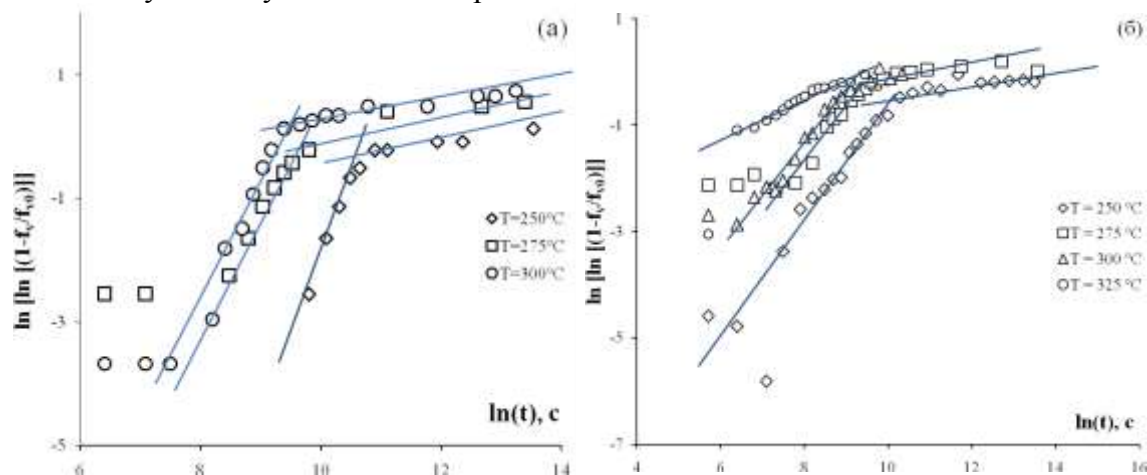


Рис. 2. Зависимости объемной доли частиц  $Al_3Sc$  от времени отжига литого (а) и СМК сплава  $Al-0.5Mg-0.2Sc$  (б) в двойных логарифмических координатах  $\ln[\ln(1-f_v(t)/f_{v(max)})] - \ln t$

В литых сплавах, в области малых времен отжига величина коэффициента  $n$  близка к  $n_1 \sim 1.5$ , а в область «больших» времен отжига величина  $n$  уменьшается до  $n_2 \sim 0.2-0.3$ . Полученный результат позволяет предположить, что в литых сплавах  $Al-0.5Mg-Sc$  сначала происходит выделение частиц  $Al_3Sc$  в объеме кристаллической решетки, а затем, при повышенных температурах и/или временах отжига, – на ядрах решеточных дислокаций. В СМК сплавах, в области малых времен отжига, величина коэффициента  $n$  близка к  $n_1 \sim 0.8-1.0$ , а при больших временах и высоких температурах стремится к  $n_2 \sim 0.3-0.5$ . Полученный результат позволяет предположить, что при отжиге СМК сплавов сначала происходит выделение частиц  $Al_3Sc$  на границах зерен, а затем – на ядрах решеточных дислокаций, «заметаемых» мигрирующими границами зерен. В СМК сплавах эффективная энергия активации распада твердого раствора  $Q_{eff}$  увеличивается от 8.0 до 12.1-12.2  $kT_m$  при увеличении концентрации скандия от 0.2 до 0.5%. Полученные значения энергии активации близки к энергии активации диффузии в границах зерен и по ядрам решеточных дислокаций. Это также подтверждает ранее высказанное предположение о том, что процесс распада твердого раствора в СМК сплавах  $Al-Mg-Sc$  контролируется процессами диффузии по границам зерен и ядрам решеточных дислокаций

### Заключение

Показано, что в области низких температур и/или малых времен отжига СМК сплавов выделение частиц  $Al_3Sc$  происходит преимущественно на границах зерен, а в области высоких температур и/или больших времен отжига – за счет выделения частиц  $Al_3Sc$  на ядрах решеточных дислокаций. В литых сплавах  $Al-0.5Mg-Sc$  сначала происходит выделение частиц  $Al_3Sc$  в объеме кристаллической решетки, а затем, при повышенных температурах и/или временах отжига, – на ядрах решеточных дислокаций.

# РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЙ

Р.Х. Хисамов<sup>1</sup>, А.А. Кистанов<sup>2</sup>, К.С. Назаров<sup>1</sup>, С.В. Дмитриев<sup>1</sup>, Р.Р. Мулюков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

<sup>2</sup>Nano and Molecular Systems Research Unit, University of Oulu, 90014 Oulu, Finland  
andrey.kistanov@oulu.fi

**Аннотация.** Представлены результаты расчетов работы выхода электрона чистых металлов – алюминия и магния, а также химических соединений  $Al_3Mg$ ,  $Al_2Mg$ ,  $AlMg$ ,  $AlMg_3$  системы алюминий-магний с кристаллографическими ориентациями (100), (110) и (111). Расчет работы выхода электрона проведен из первых принципов в рамках теории функционала плотности. Показано, что зависимость работы выхода электрона от концентрации магния в алюминии носит нелинейный характер. Проанализированы причины отличий работы выхода электрона химических соединений в зависимости от кристаллографической ориентации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-12-00440 и частично поддержана государственным заданием ИПСМ РАН. Работа А.А. Кистанова поддержана Академией наук Финляндии (грант № 311934)

## Введение

Работа выхода электрона  $\phi$  является важнейшей эмиссионной характеристикой для катодов, работающих на основе явлений термо-, авто-, фото-, ионно-электронной эмиссии. Чем ниже  $\phi$ , тем больший ток электронов (при прочих равных условиях) способен давать катод. Эмиссионная способность катода зависит от материала, из которого он изготовлен. Поэтому в качестве катодного материала стремятся использовать материалы с низкой величиной  $\phi$ .

Одним из способов дополнительного снижения  $\phi$  является введение в материал катода химических элементов со сниженной относительно основного материала (матрицы) работой выхода. В нулевом приближении интегральная величина  $\phi$  катода будет аддитивно складываться из величин  $\phi$  химических элементов с учетом их занимаемых удельных площадей на эмитируемой поверхности. В то же время введенные химические элементы могут образовывать химические соединения с материалом катода, работа выхода которых может быть не аддитивна с величинами  $\phi$  составляющих его элементов.

Подобное неаддитивное поведение механических свойств наблюдается, например, у *in-situ* металломатричных композитов [1-3]. Для определения целесообразности выбора комбинации химических элементов материала катода необходимо знать величину работы выхода электрона химических соединений, образующихся при этом.

В данной работе представлены результаты первопринципных расчетов  $\phi$  химических соединений системы Al-Mg. Выбор алюминия и магния связан с тем, что они являются широко распространенными катодными материалами используемых в газоразрядных приборах с тлеющим разрядом.

## Работа выхода электрона химических соединений системы алюминий-магний с различными кристаллографическими ориентациями

Расчет  $\phi$  проводили в рамках теории функционала плотности из первых принципов с помощью программного пакета Vienna Ab Initio Simulation Package [4]. Размерность k-сетки волновых векторов для интегрирования по зоне Бриллюэна составляла  $20 \times 20 \times 10$ , вакуумное пространство не менее 15 Å. Энергию обрезки плоских волн задавали равной 520 эВ. Для расчета  $\phi$  использовали атомные структуры чистого алюминия и магния, а также атомные структуры различных химических соединений системы Al-Mg (атомные структуры взяты из открытых источников) с кристаллографическими ориентациями, соответствующие кубической сингонии: (100), (110) и (111) (Рис.1). Все рассматриваемые структуры

оптимизировали, таким образом, пока атомные силы и полная энергия рассматриваемых систем не достигали величины меньшей  $10^{-3}$  эВ/Å и  $10^{-8}$  эВ, соответственно. Значение  $\phi$  определили, как минимальное количество энергии, необходимое для удаления электрона из объема твердого тела в точку вне твердого тела.

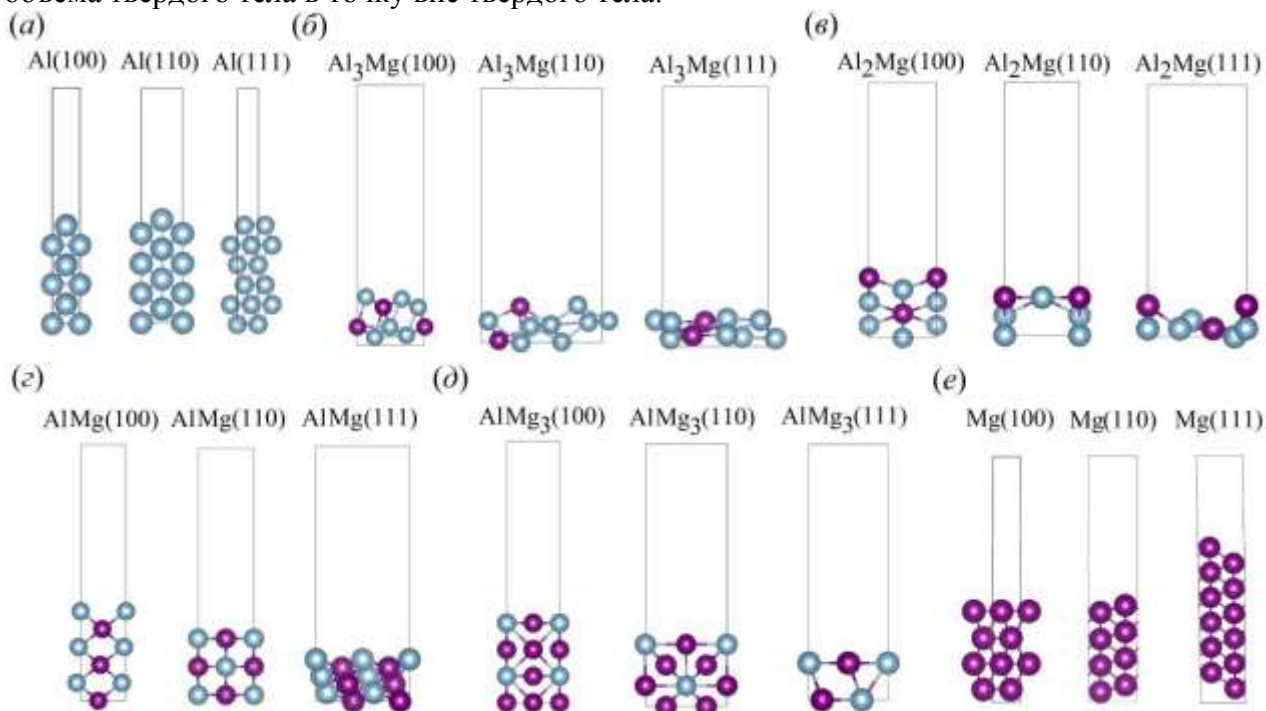


Рис. 1. Схематические изображения атомной структуры алюминия, магния, а также химических соединений системы Al-Mg с различной кристаллографической ориентацией: Al (а), Al<sub>3</sub>Mg (б), Al<sub>2</sub>Mg (в), AlMg (г), Al Mg<sub>3</sub> (д), Mg (е).

Рассчитанные значения  $\phi$  для чистых металлов - алюминия и магния с различными кристаллографическими ориентациями составили: Al(100), Al(110), Al(111) – 4.20, 4.21 и 4.08 эВ, соответственно, Mg(100), Mg(110), Mg(111) – 3.60, 3.39 и 3.67 эВ, соответственно. Полученные значения  $\phi$  находятся в хорошем согласии со многими теоретическими и экспериментальными данными [5,6].

Расчеты  $\phi$  химических соединений системы Al-Mg с различными кристаллографическими ориентациями представлены на рисунке 2. В целом для ориентаций (100) и (110) можно считать, что имеется тенденция снижения  $\phi$  с увеличением концентрации магния в системе Al-Mg. Так, для ориентации (110) значение  $\phi$  от 4.21 эВ (соответствует чистому алюминию) снижается до значения 3.74 эВ (соответствует соединению Al<sub>3</sub>Mg), затем  $\phi$  повышается до 3.83 эВ (соответствует соединению Al<sub>2</sub>Mg). С дальнейшим увеличением концентрации магния  $\phi$  снижается до 3.39 эВ, что соответствует значению  $\phi$  чистого магния. Для ориентации (100)  $\phi$  соединения Al<sub>3</sub>Mg оказалось близким по значению чистого алюминия 4.20 эВ, затем  $\phi$  спадает до 3.66 эВ (соответствует соединению Al<sub>2</sub>Mg). С дальнейшим увеличением концентрации магния  $\phi$  незначительно возрастает до 3.76 эВ (соответствует соединению AlMg<sub>3</sub>), а затем  $\phi$  спадает до 3.39 эВ, что соответствует значению  $\phi$  чистого магния.

Необычную тенденцию  $\phi$  химических соединений системы Al-Mg показала кристаллографическая ориентация (111). Для такой ориентации  $\phi$  снижается от 4.08 эВ (соответствует чистому алюминию) до 3.57 эВ (соответствует соединению Al<sub>3</sub>Mg), затем возрастает до 4.06 эВ (соответствует соединению Al<sub>2</sub>Mg), после этого  $\phi$  снова снижается до 3.29 эВ (соответствует AlMg). Далее снова идет возрастание  $\phi$  до 3.8 эВ (соответствует AlMg<sub>3</sub>), и, затем снижение до 3.78 эВ, что соответствует значению  $\phi$  чистого магния.

Отличия  $\phi$  химических соединений в зависимости от кристаллографической ориентации, аналогично отличиям  $\phi$  чистых металлов в зависимости от ориентации, можно связать с различной атомной шероховатостью поверхности химических соединений. Менее шероховатая поверхность соединения, т.е., поверхность с наиболее плотным расположением атомов на ней, имеет повышенную  $\phi$  относительно  $\phi$  более шероховатой поверхности, т.е., поверхности с наименее плотным расположением атомов на ней.

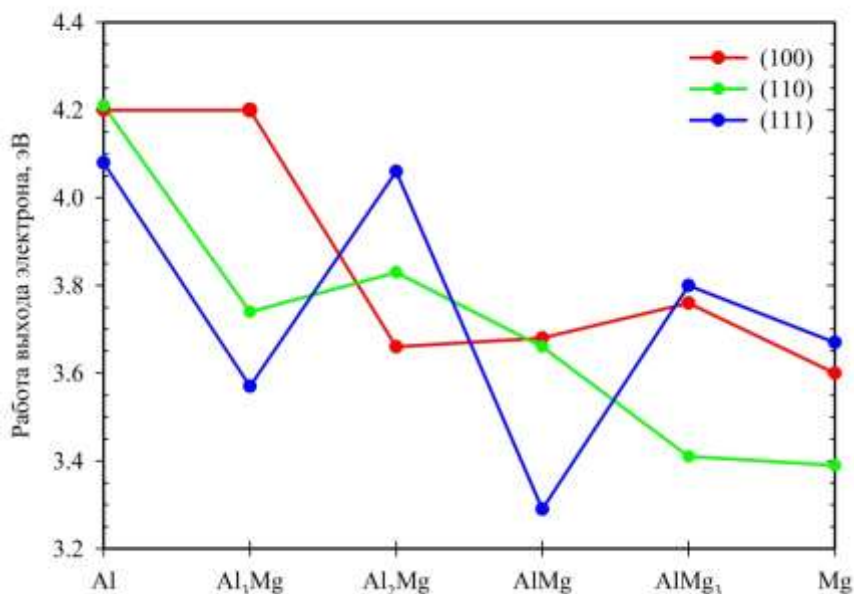


Рис. 2. Значения работы выхода электрона, рассчитанные из первых принципов в рамках теории функционала плотности для алюминия и магния, а также химических соединений системы Al-Mg с кристаллографическими ориентациями (100), (110) и (111).

### Заключение

Для кристаллографических ориентаций (100) и (110) можно считать, что работа выхода электрона химических соединений системы Al-Mg аддитивно складывается из работ выхода электрона составляющих его химических элементов. Для ориентации (111) работа выхода электрона химических соединений системы Al-Mg имеет существенный разброс по значениям. Наименьшую работу выхода электрона имеет химическое соединение AlMg с кристаллографической ориентацией (111), ее значение составляет 3.29 эВ. Формирование такого химического соединения в материале катода может позволить повысить его эмиссионную способность.

### Литература

1. I.L. Svetlov, M.I. Karpov, A.V. Neuman, T.S. Stroganova // Russian Metallurgy. 2018. №. 4. P. 348-353.
2. J-K. Han, T. Herndon, J. Jang, T.G. Langdon, M. Kawasaki // Advanced Engineering Materials. 2020. V.22. 1901289.
3. G.F. Korznikova, K.S. Nazarov, R.K. Khisamov, S.N. Sergeev, R.U. Shayachmetov, G.R. Khalikova, J.A. Baimova, A.M. Glezer, R.R. Mulyukov // Materials Letters. 2019. V. 253. P. 412-415.
4. G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B Condens. Matter. 1996. V. 54. P. 11169–11186.
5. H.B. Michaelson // Journal of Applied Physics. 1977. V. 48. 4729.
6. J. Wang, S-Q. Wang // Surface Science. 2014. V. 630. P. 216-224.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ КОРРОЗИОННО-УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПТ-3В И ПТ-7М ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

**А.А. Мурашов<sup>1</sup>, Н.Н. Берендеев<sup>1</sup>, А.В. Нохрин<sup>1</sup>, Я.С. Шадрин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия  
aamurashov@nifti.unn.ru*

**Аннотация.** В работе проведено исследование влияния ротационнойковки на стойкость новых перспективных мелкозернистых титановых сплавов ПТ-3В и ПТ-7М к коррозионно-усталостному разрушению. Показано, что ротационнаяковка приводит к увеличению механических характеристик сплавов ПТ-3В и ПТ-7М, в частности твердости и коррозионно-усталостной прочности, по сравнению с традиционными промышленными крупнозернистыми титановыми сплавами ПТ-3В и ПТ-7М. Проведен фрактографический анализ изломов образцов мелкозернистых титановых сплавов после коррозионно-усталостных испытаний, выявлены основные стадии зарождения и роста трещин.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект №0729-2020-0060).

## Введение

В настоящее время титановые сплавы, обладающие уникальным сочетанием прочности, пластичности и радиационной стойкости, являются одним из основных материалов атомного машиностроения, в частности для изготовления теплообменного оборудования современных ядерно-энергетических установок.

Одной из ключевых характеристик, определяющих надёжность теплового оборудования современных ЯЭУ, является стойкость титановых сплавов к коррозионно-усталостному разрушению в различных эксплуатационных условиях (в том числе – в условиях одновременного воздействия радиационного облучения и инициированного им водородного охрупчивания) [1]. В настоящее время для изготовления теплообменного оборудования используется крупнозернистые титановые сплавы систем Ti-Al-V (ПТ-3В), Ti-Al-Zr (ПТ-7М) имеющие однофазную или квазиоднофазную псевдо- $\alpha$  структуру [1,2,3]. Эти материалы, полученные с использованием традиционных технологий термомеханической обработки, имеют крупнозернистую неоднородную структуру и, как следствие, низкую коррозионно-усталостную прочность – особенно в случае одновременного воздействия циклических нагрузок (вибраций), повышенных температур и коррозионно-агрессивных сред.

Одним из перспективных способов повышения физико-механических свойств и служебных характеристик металлов и сплавов являются методы интенсивного пластического деформирования [4,5], позволяющие не только эффективно измельчать зеренную структуру материала (уменьшать средний размер зерна) до субмикронного размера 0,1-1 мкм и, как следствие, обеспечивать повышение прочностных и эксплуатационных характеристик сплава, но и эффективно управлять текстурой материала, скоростью выделения и роста частиц второй фазы, параметрами дислокационной и субзеренной структуры, изменять диффузионную проницаемость границ зерен.

Стоит отметить, что механизмы коррозионной усталости УМЗ титановых сплавов до настоящего времени остаются практически не изученными - в литературе имеются весьма противоречивые данные как по влиянию микроструктуры, так и по влиянию внешних факторов на склонность крупнозернистых и УМЗ титановых сплавов к коррозионно-усталостному разрушению.

Таким образом, весьма актуальной является задача исследования механизмов коррозионно-усталостного разрушения мелкозернистых титановых сплавов, а так же задача создания новых высокопрочных титановых сплавов с повышенными служебными и эксплуатационными характеристиками.



## **Объект исследования и экспериментальные методики**

В качестве объекта исследования выступали промышленные псевдо- $\alpha$  титановые сплавы: ПТ-3В (Ti-4.73вес.%Al-1.88вес.%V) и ПТ-7М (Ti-2.2вес.%Al-2.5вес.%Zr), используемые для изготовления теплообменного оборудования ЯЭУ. В качестве объекта сравнения выступает титан технической чистоты ВТ1-0 (Ti-0.5вес.%Al). Сплавы испытывались в состоянии поставки (крупнокристаллическое состояние), а также в мелкозернистом состоянии.

Мелкозернистая (МЗ) структура в сплавах формировалась методом ротационнойковки (РК). Ротационная ковка проводилась с помощью ротационно-ковочной машины фирмы R5-4-21 НР «HeinrichMullerMaschinfabrik» при комнатной температуре до степени деформации 70%.

Испытания на усталость проводились на цилиндрических образцах по схеме «изгиб с вращением» в 3%-ном водном растворе NaCl. Частота нагружения составляла 50 Гц.

Исследование микроструктуры титановых сплавов, а также фрактографические исследования изломов проводилось с помощью растрового электронного микроскопа JeolJSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором INCA 350.

Измерение микротвердости проводилось по методу Виккерса (электронный твердомер HVS-1000).

### **Экспериментальные результаты**

Исследования микроструктуры показали, что в исходном состоянии (состояние поставки) наблюдается сильно неоднородная крупнокристаллическая структура. В сплавах ПТ-3В и ПТ-7М присутствуют выделения частиц  $\beta$ -фазы по границам зерен  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -фазы. После РК в сплавах формируется мелкозернистая структура со средним размером фрагментов  $\sim 0.2-0.5$  мкм, данную структуру можно охарактеризовать как смешанную зеренно-субзеренную. Рентгенофазовый анализ показал, что после ротационнойковки происходит формирование растягивающих внутренних напряжений.

Проведены исследования механических свойств, а также стойкости сплавов к коррозионно-усталостному разрушению сплавов в крупнокристаллическом и МЗ состоянии. Показано, что формирование мелкозернистой структуры в сплавах ВТ1-0, ПТ-3В и ПТ-7М методом ротационнойковки приводит к существенному увеличению прочностных характеристик материалов, в частности твердости, а также к повышению усталостной прочности титановых сплавов по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием сплавов. Показано, что образцы, полученные методом ротационнойковки, обладают большим разбросом экспериментальных данных по сравнению с крупнокристаллическим состоянием. Высказано предположение, что наблюдаемый разброс характеристик обусловлен неоднородностью структуры в титановых прутках после ротационнойковки (формированием более мелкозернистой структуры с повышенной твердостью в поверхностном слое прутков).

Проведен фрактографический анализ изломов образцов крупнокристаллических и мелкозернистых титановых сплавов после усталостных и коррозионно-усталостных испытаний. Выявлены основные стадии зарождения и роста трещины в крупнокристаллических и мелкозернистых сплавах.

На основании анализа результатов рентгенофазового анализа и расчета внутренних полей напряжений в изломах образцов, показано, что повышенная усталостная и коррозионно-усталостная прочность мелкозернистых титановых сплавов обусловлена эффектом «схлопывания» берегов трещины под воздействием сжимающих полей внутренних напряжений, формирующихся в вершине растущей усталостной трещины.

## Заключение

В ходе проведения работы было показано, что формирование мелкозернистой структуры в сплавах ВТ1-0, ПТ-3В и ПТ-7М методом ротационнойковки приводит к существенному увеличению прочностных характеристик материалов, в частности твердости, а также к повышению коррозионно-усталостной прочности титановых сплавов по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием сплавов. Таким образом, опираясь на полученные результаты, предполагается создание научного задела для разработки новых высокопрочных титановых сплавов с повышенной стойкостью к коррозионно-усталостному разрушению для эксплуатации в экстремальных условиях воздействия повышенных температур, механических нагрузок и коррозионно-агрессивных сред, параметры воздействия которых характерны, в первую очередь, для атомной энергетики, а также для нефтехимической промышленности.

## Литература

- 1 Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. М: Машиностроение, 1990. 400 с.
- 2 Орыщенко А.С., Горынин И.В., Леонов В.П., Счастливая И.А. Титановые сплавы для корпусов атомных реакторов малой и средней мощности // Вопросы материаловедения. 2014. № 2(78). С. 199-210.
- 3 Чечулин Б.Б. титановые сплавы в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1977, 248 с.
- 4 Рыбин В.В., Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
- 5 Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1570С С БИМОДАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

**О.Э. Латыпова, О.Ш. Ситдиков, Е.В. Автократова, М.В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН*  
oksana@imsp.ru

**Аннотация.** Исследованы особенности бимодальной структуры и сверхпластичность Al сплава 1570С после обработки, включавшей равноканальное угловое прессование (РКУП) при 325°С со степенью 3 и последующую прокатку со степенями около 1,6 при той же и комнатной температурах. Обнаружено, что сплав даже с бимодальной структурой с долей ультрамелких зерен около 30%, сформированной РКУП, демонстрировал высокоскоростную сверхпластичность с максимальными удлинениями более 2500% при 520°С и скорости  $1.4 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Несмотря на различия в типе и параметрах структуры после прокатки, сверхпластическое поведение сплава с удлинениями до 3000% было зафиксировано при близких температурно-скоростных условиях деформации.

Работа выполнена по государственному заданию ИПСМ РАН № АААА-А19-119021390107-8

## Введение

Исследования, проведенные в последние годы, показали, что существует ряд проблем ограничивающих использование ультрамелкозернистых (УМЗ) алюминиевых сплавов из-за низкой стабильности их микроструктуры в условиях статического и динамического отжига [1,2]. Повысить стабильность такой структуры можно за счет легирования сплавов переходными металлами, такими как Sc, Zr, Mn, Cr, и др., образующими когерентные наноразмерные алюминиды высокой плотности [2-5]. Так в [4,5] были описаны уникальные характеристики высокоскоростной сверхпластичности сплавов Al-Mg-Sc(Zr) с однородной УМЗ структурой, полученной интенсивной пластической деформацией (ИПД) со степенями деформации  $\epsilon \geq 8$ . В то же время обнаружено [6, 7], что УМЗ структуры нестабильны после холодной прокатки из-за возникновения высокой движущей силы для миграции границ в сильнодеформированной матрице. В результате интенсивного роста ультрамелких зерен отмечалось резкое снижение показателей сверхпластичности (СП) УМЗ листов. Одним из путей решения этой проблемы может быть формирование бимодальной структуры при ИПД.

Цель работы – провести обработку сплава Al-Mg-Sc-Zr, включающую равноканальное угловое прессование (РКУП) и прокатку, для получения частично рекристаллизованной структуры с различной долей ультрамелких зерен, и исследовать его сверхпластичность.

## Материал и методы

Работу проводили на слитке сплава 1570С (Al-5Mg-0,18Mn-0,2Sc-0,08Zr-0,002Be, вес %). После гомогенизации (360°С, 6 часов) сплав имел равноосную зеренную структуру с размером зерна 25 мкм и когерентными выделениями  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$  диаметром около 15 нм. РКУП проводили по маршруту  $V_{cz}$  при 325°С до  $\epsilon=3$  на заготовках с размерами  $150 \times 150 \times 30 \text{ мм}^3$ . Последующую прокатку выполняли вдоль направления последнего прохода РКУП при 325 и 20°С (теплая и холодная прокатка (ТП и ХП), соответственно) до  $\epsilon=1,6$ . Испытания на растяжение проводили в температурном диапазоне 350-520°С на плоских образцах с размерами рабочей части  $3 \times 6 \times 1 \text{ мм}^3$ .

## Результаты и обсуждение

После РКУП в сплаве наблюдали бимодальную структуру с долей малоугловых границ около 0.6, содержащую крупные исходные зерна, внутри которых присутствовали субзерна со средним размером 1 мкм и новые мелкие зерна с размером 2.0 мкм и объемной долей 0.3, располагавшиеся вдоль исходных границ (рис. 1а). Сплав с такой структурой демонстрировал как высокоскоростную, так и низкотемпературную СП с коэффициентами

скоростной чувствительности  $m > 0,35$ . Максимальные удлинения до 2800 и 400% наблюдали, соответственно, при скорости  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и  $520^\circ\text{C}$  и  $350^\circ\text{C}$  (рис. 2а). ТП привела преимущественно к «расплющиванию» крупных зерен в плоскости прокатки и уменьшению размера мелких до 1,8 мкм (рис. 1б). При этом, как доля мелких зерен, так и угловые параметры структуры остались близки к значениям, достигнутым после РКУП. Сплав с такой структурой показал повышенные характеристики СП с удлинениями до 3000% при  $500^\circ\text{C}$  и  $5,6 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (рис. 2б). ХП, в свою очередь, сформировала сильнодеформированную структуру с преобладающей ( $> 0,7$ ) долей малоугловых границ, содержащую субструктуру с высокой плотностью дислокаций/ячеек и средним размером кристаллитов 0,5 мкм (рис. 1в). СП характеристики сплава с такой структурой остались высокими: при скорости  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$  удлинения составили 3030% при  $520^\circ\text{C}$  и 350% при  $350^\circ\text{C}$  с максимальными значениями  $m$  от 0,3 до 0,5 (рис. 2в). Таким образом, оба прокатанных состояния демонстрировали уникально высокие характеристики СП не смотря на бимодальность структуры перед растяжением.

Анализ структуры в области захватов образцов после разрушения показал, что ее бимодальность в обоих состояниях сохраняется независимо от режимов статического отжига (рис. 1г-е). При этом в состояниях после РКУП или ТП крупные зерна довольно стабильны, в то время как в областях УМЗ мантии отмечался нормальный рост зерен (рис. 1г, д). В состоянии же после ХП в областях мантии развивалась непрерывная статическая рекристаллизация [2,6], тогда как в теле зерен деформированная структура оставалась

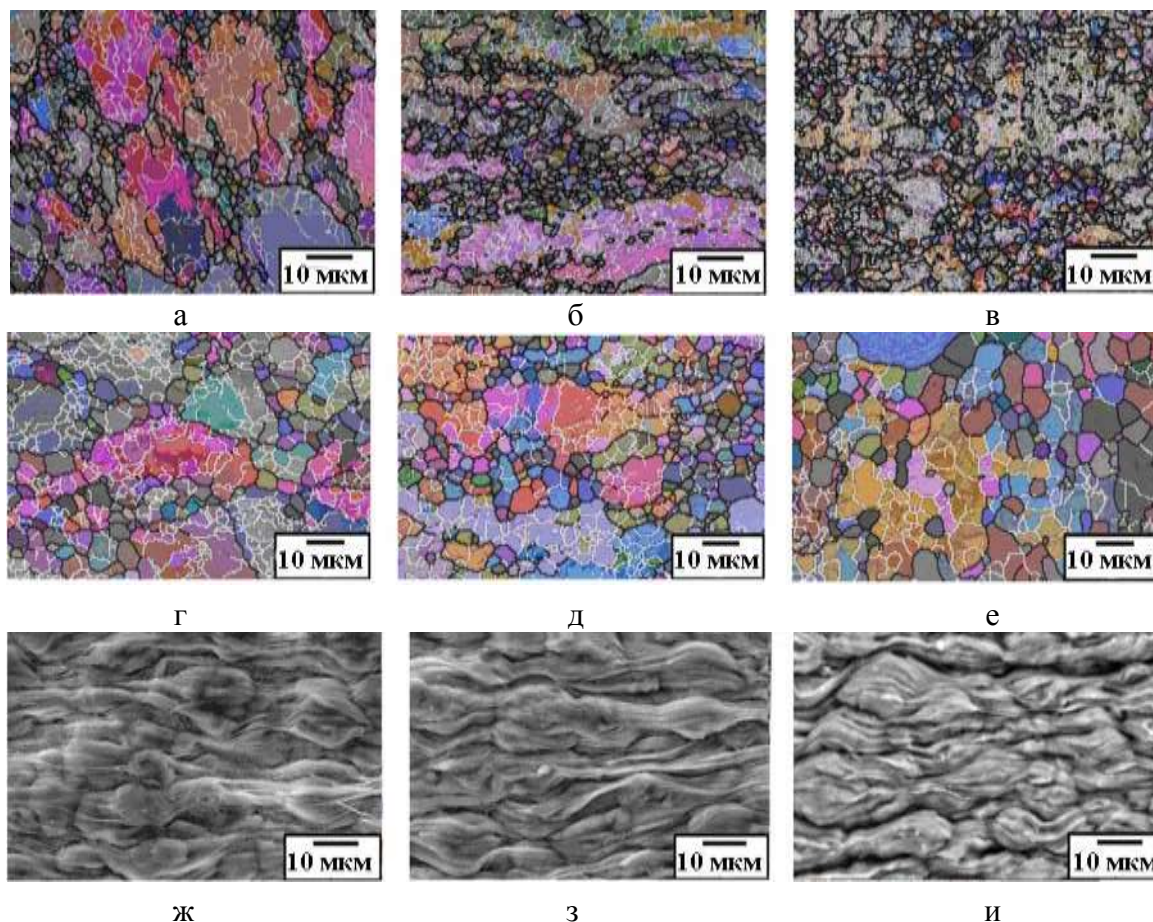


Рис. 1. Структура и деформационный рельеф образцов в состояниях после РКУП (а,г,ж); РКУП+ТП (б,д,з); РКУП+ХП (в,е,ж) до (а-в) и после растяжения до разрушения при скорости  $1,4 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ : головка (г-е), рабочая часть (ж-и)

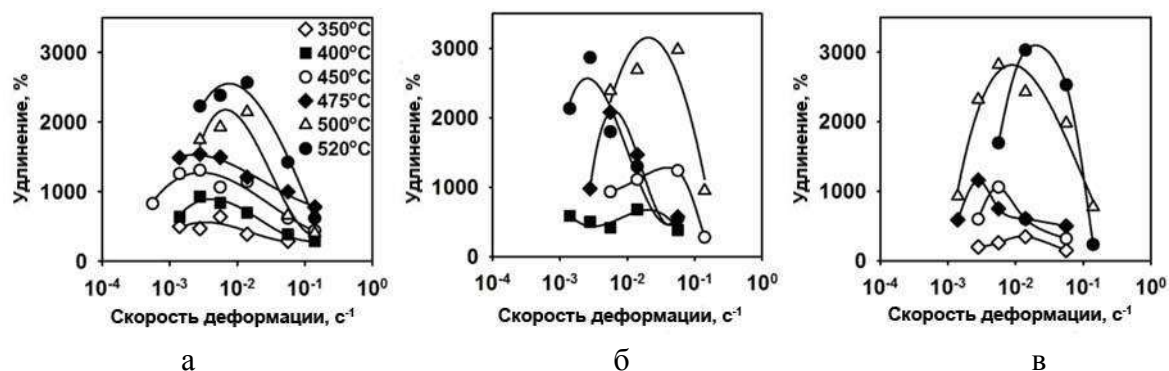


Рис. 2. Удлинения до разрушения сплава после РКУП (а), РКУП+ТП (б), РКУП+ХП (в)

стабильной и в ней имел место только статический возврат (рис. 1е). Стабильность структуры нерекристаллизованных областей в основном была вызвана наличием в них однородно распределенных дисперсоидов  $Al_3(Sc,Zr)$ , которые эффективно закрепляли решеточные дислокации и дислокационные структуры, тем самым предотвращая их перегруппировку и препятствуя развитию рекристаллизации [2, 4-6]. В рабочей же части образцов в результате СП деформации по оптимальным режимам бимодальная структура преобразовывалась в полностью рекристаллизованную с размером зерна около 8,5 мкм в сплаве после РКУП и РКУП и ТП и 10,5 мкм - после ХП. Таким образом, на ранних стадиях сверхпластического течения, во всех состояниях протекала динамическая рекристаллизация и формировались новые зеренные структуры. Их отличительной чертой было то, что новые зерна имели близкую к равноосной форму даже после больших удлинений (рис. 1ж-и), что указывало на интенсивное действие зернограничного проскальзывания и его большой вклад в общую деформацию. При этом комплексное введение в сплав Sc и Zr оказалось достаточным и эффективным для того, чтобы стабилизировать бимодальную структуру, ограничить резкий рост зерен при повышенных температурах, обеспечить развитие зернограничного проскальзывания после динамической рекристаллизации и предотвратить деградацию сверхпластических свойств.

### Заключение

Формирование бимодальной/частично рекристаллизованной УМЗ структуры с большой долей малоугловых границ при РКУП и последующей прокатке является достаточным условием для достижения высокоскоростной сверхпластичности в Al сплаве 1570С с удлинениями до 2500% в широком температурно-скоростном интервале.

### 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. F.J. Humphreys, M. Hatherly. Recrystallization and related annealing phenomena. Elsevier Ltd., 2004, 605 p.
3. Y.W. Riddle, T.H. Sanders. // Metallurgical and Materials Transactions. 2004. A. 35. P. 341–350.
4. F.C. Liu, Z.Y. Ma. // Scripta Materialia. 2008.V. 59. P. 882–885.
5. E. Avtokratova, O. Sitdikov, M. Markushev, R. Mulyukov. // Materials Science and Engineering Mat. Sci. Eng. 2012. A. 538. P. 386–390.
6. E. Avtokratova, O. Sitdikov, O. Mukhametdinova, M. Markushev, S.V.S.N. Murty, M.J.N.V. Prasad, B.P. Kashyap. // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 673. P. 182–194.
7. S. Malopheyev, A. Kipelova, I. Nikulin, R. Kaibyshev. // Materials Science Forum. 2001. V. 667-669. P. 815-820.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

**К.Е. Сметанина<sup>1</sup>, П.В. Андреев<sup>1,2</sup>, Е.А. Ланцев<sup>1</sup>, М.М. Востоков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*

<sup>2</sup>*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук, Нижний Новгород*  
smetanina-ksenia@mail.ru

**Аннотация.** Керамики на основе карбида вольфрама, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания порошка, исследовались методом послойного рентгеновского фазового анализа. Поверхности образцов подвергались последовательной механической шлифовке с помощью алмазных дисков и полировке с помощью алмазных паст. Обнаружена неоднородность фазового состава по глубине образцов. Толщина неоднородного слоя составляет не менее 100 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта №18-73-10177.

## Введение

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама обладают высокой твердостью, высокой температурой плавления и высоким сопротивлением износу при трении о металлы и неметаллы, что делает их перспективными материалами для применений в качестве конструкционных и инструментальных изделий. Одним из перспективных методов получения твердых сплавов является метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) порошков в графитовых пресс-формах [1].

При этом на поверхности частиц  $\alpha$ -WC может содержаться адсорбированный кислород, который при нагревании может вступить в химическую реакцию с углеродом в карбидных частицах с образованием CO [2]. Это приведет к нарушению стехиометрии в спекаемом объеме с образованием нежелательной фазы W<sub>2</sub>C.

В результате диффузии углерода, например, с графитовых деталей пресс-формы этот эффект может уменьшаться в процессе спекания: образец может не содержать фазу W<sub>2</sub>C в поверхностном слое, но на некотором расстоянии от поверхности эта фаза может существовать.

Для проверки выдвинутой гипотезы был проведен послойный рентгеновский фазовый анализ (РФА).

## Материалы и методики исследования

Объектами исследования стали 4 керамических образцах, спеченные из порошка WC со средним размером частиц ~ 3 мкм методом ЭИПС.

Спекание осуществлялось на установке “Dr. Sinter model SPS-625” (SPS Syntex, Япония) в вакууме ( $V=50^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $P=70$  МПа) при  $1690^\circ\text{C}$ .

Образцы №1 и №2 спекались в графитовой пресс-форме, образцы №3 и №4 – в графитовой пресс-форме, на детали которой был предварительно напылен BN для изоляции порошка от деталей пресс-формы.

Поверхности спеченных образцов последовательно шлифовались алмазными дисками (для удаления слоя до 100 мкм) и полировались алмазной пастой до уровня шероховатости 1 мкм. Контроль высоты образцов после каждого этапа осуществлялся с помощью микрометра.

Рентгенодифракционные эксперименты проводились на дифрактометре “XRD-7000” (Shimadzu, Япония) ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Условия эксперимента: “режим широкой щели” в диапазоне углов  $30\text{-}80^\circ$  с шагом сканирования  $0.04^\circ$  и временем экспозиции 2 с. Количественный фазовый анализ проводился методом корундовых чисел [3].

## Результаты и их обсуждение

РФА исходного порошка WC показал, что в нем содержится  $2.7 \pm 0.2\%$  масс.  $W_2C$ .

На рис. 1-2 представлены результаты рентгенодифракционных исследований нижних (а) и верхних (б) граней керамических образцов обеих серий в зависимости от этапа обработки поверхности.

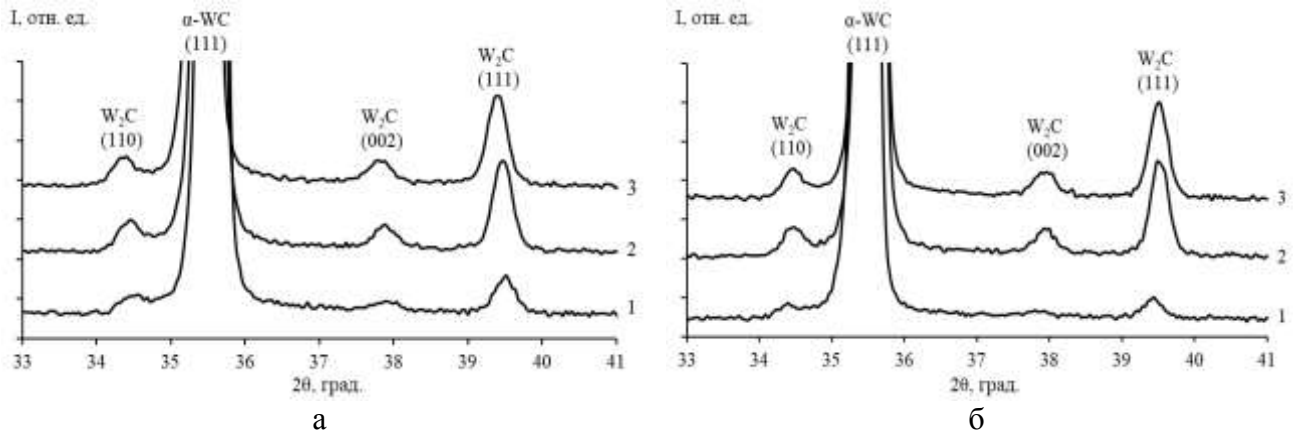


Рис. 1. Участки дифрактограмм нижней грани образца №1 (а) и верхней грани образца №2 (б), спеченных в графитовой пресс-форме, в зависимости от этапа обработки поверхности

После первого этапа обработки поверхности в образцах №1 и №2 фиксируется лишь малая доля ( $1.4 \pm 0.1\%$  масс.)  $W_2C$ , что говорит о восстановлении  $W_2C$  до WC, например, за счет углерода, диффундирующего с графитовых деталей пресс-формы. Последующие слои обоих образцов содержат долю  $W_2C$ , совпадающую с долей  $W_2C$  в исходном порошке WC.

В таком случае толщина неоднородного слоя на нижней грани составляет не менее 200 мкм, на верхней – не менее 100 мкм.

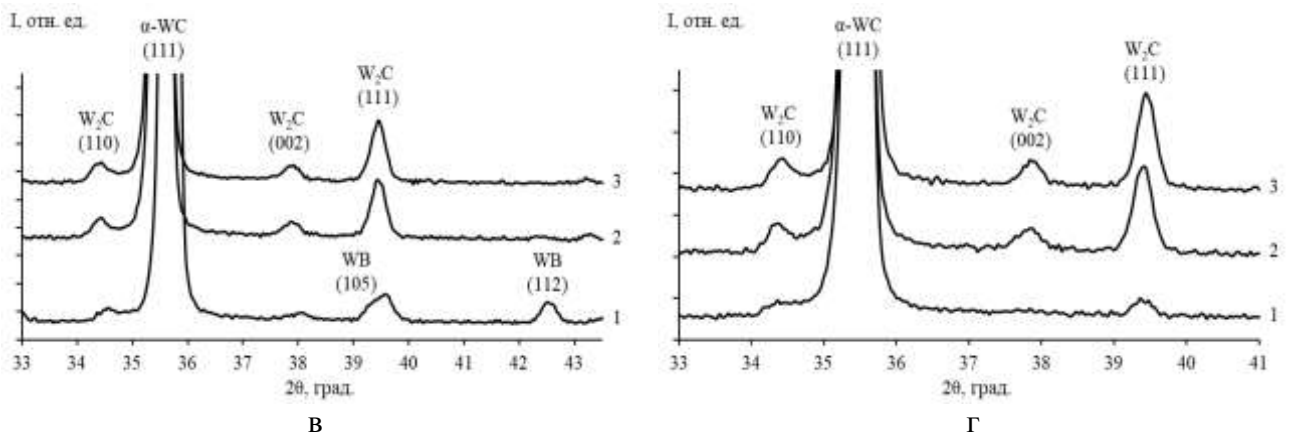


Рис. 2. Участки дифрактограмм нижней грани образца №3 (в) и верхней грани образца №4 (г), спеченных в графитовой пресс-форме с напылением BN, в зависимости от этапа обработки поверхности

Видно, что на нижней грани образца №3, спеченного с BN, образовалась фаза WB, вероятно, за счет диффузии бора. После второго этапа обработки, соответствующего величине удаленного слоя  $\sim 180$  мкм, пики WB не наблюдаются, а доля  $W_2C$  совпадает с долей  $W_2C$  в исходном порошке на всех этапах обработки, что свидетельствует об отсутствии процесса восстановления  $W_2C$  до WC за счет диффузии углерода. При этом в образце №4, спеченном с BN, наблюдается частичное восстановление  $W_2C$  до WC в слое толщиной не менее 100 мкм.

## Заключение

Наблюдаемый результат косвенно подтверждает предположение о том, что в процессе спекания образцов WC методом ЭИПС происходит диффузия углерода с графитовых деталей пресс-формы, контактирующих с поверхностью спекаемых образцов. Таким образом восполняется дефицит углерода в поверхностных слоях образцов с восстановлением нежелательной фазы  $W_2C$  до WC. Толщина слоя, в котором наблюдается неоднородность фазового состава, составляет не менее 100 мкм.

## Литература

1. В.С. Панов, А.М. Чувилин. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2001. 428 с.
2. А.С. Курлов, А.И. Гусев. Физика и химия карбидов вольфрама. М.: Физматлит, 2014. 272 с.
3. П.В. Андреев, К.Е. Сметанина, Е.А. Ланцев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. №85(8). С. 37-42.



# ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Al-3%Cu ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Р.Р. Загитов, О.Ш. Ситдинов, Е.В. Автокротова, М.В. Маркушев

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

**Аннотация.** Исследовали феноменологию и механизмы измельчения зерен в модельном сплаве Al-3%Cu в процессе равноканального углового прессования (РКУП) при 150°C по маршруту А до степени деформации 8. РКУП приводило к формированию частично рекристаллизованной структуры, содержащей области (ультра)мелких зерен со средним размером около 1,3 мкм и области исходных зерен, фрагментированных деформационными полосами. Средний угол разориентировки межкристаллитных границ в такой структуре составил 23° при доле большеугловых границ около 50%. Сделан вывод о том, что формирование и развитие деформационных полос играло основную роль в эволюции микроструктуры с большеугловой разориентировкой границ.

Работа выполнена по государственному заданию ИПСМ РАН No.АААА-А19-119021390107-8

## Введение

Известно, что металлы и сплавы с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой (с размером зерна  $\leq 1$  мкм) имеют ряд преимуществ по сравнению с крупнозернистыми аналогами, демонстрируя, например, более высокую прочность при комнатной температуре, и более высокие характеристики сверхпластичности при повышенных температурах [1]. Разработан ряд методов, основанных на интенсивной пластической деформации (ИПД) и позволяющих получать УМЗ массивные заготовки [1-3]. Среди них наиболее широкое распространение получило равноканальное угловое прессование (РКУП). Принцип РКУП заключается в том, что при продавливании заготовки в пересекающихся каналах равного сечения, в зоне их пересечения в заготовке реализуются большие деформации простым сдвигом. В отличие от серийных способов обработки давлением, при которых поперечное сечение заготовок обычно уменьшается, их форма и размеры во время РКУП практически не изменяются, позволяя многократно повторять обработку. Это дает возможность использовать РКУП в качестве одного из действенных методов для исследований процессов структурообразования, протекающих в металлах и сплавах при больших деформациях.

К настоящему времени опубликовано значительное количество работ, например, [1-6], показывающих, что метод РКУП эффективен для измельчения зерен алюминиевых сплавов промышленных композиций. Известно, что новые зерна в них чаще формируются при развитии непрерывной динамической рекристаллизации в результате аккумуляции дислокаций в малоугловых границах, приводящей к увеличению их разориентировки и трансформации в большеугловые границы [7]. Важную роль в измельчении зерен и формировании УМЗ структуры играет стабилизирующий эффект от присутствующих в сплавах дисперсных частиц алюминидов переходных металлов, таких как Zr, Mn, Cr, Sc и др. Последние эффективно сдерживают миграцию межкристаллитных границ, а также ограничивают перераспределение решеточных дислокаций и их аннигиляцию в процессе динамического возврата. В результате, даже при высокой температуре РКУП становилось возможным накопление дислокаций, формирование субграниц высокой плотности и их трансформация в большеугловые границы [5,7]. Однако, результаты исследований сильно- и среднелегированных алюминиевых сплавов не позволяют в полной мере объяснить особенности структурных изменений, протекающих при высокотемпературном РКУП в чистом алюминии и/или бинарных (модельных) сплавах [8]. К сожалению, было опубликовано лишь несколько работ, посвященных эволюции микроструктуры в указанных материалах при повышенных температурах ИПД. В результате отсутствует четкая интерпретация структурных изменений и/или закономерностей формирования в них новых зерен.

Цель данной работы - исследовать изменения структуры в модельном сплаве Al-3%Cu в процессе РКУП при 150°C (около 0,45T<sub>пл</sub>).

### Результаты и обсуждения

В качестве материала исследования был выбран сплав Al-3%Cu, полученный литьем в металлическую изложницу. Перед РКУП сплав был гомогенизирован при температуре 520°C в течение 4 часов с последующим охлаждением с печью. Такой режим предварительной термообработки был выбран для того, чтобы устранить дендритную ликвацию и сформировать крупные равновесные выделения частиц  $\theta$ (Al<sub>2</sub>Cu)-фазы и обезлегировать матрицу - достичь минимальной концентрации меди в твердом растворе (~ 0,1% Cu при комнатной температуре). Это позволило избежать каких-либо эффектов от выделения неравновесных вторичных фаз при последующем нагреве под деформацию. В результате структура сплава представляла собой крупные преимущественно равноосные зерна размером от 200 до 400 мкм, в которых избыточные и вторичные фазы были распределены неоднородно от зерна к зерну и имели размер до 2-5 мкм.

РКУП цилиндрических заготовок  $\varnothing 20 \times 100$  мм, вырезанных из слитка, проводили при 150°C по маршруту А до истинной степени деформации  $\epsilon=8$ . На первых двух проходах, наряду с образованием ячеистых/субзеренных структур с характерной малоугловой ( $2^\circ \leq \theta < 5^\circ$ ) разориентировкой межкристаллитных границ, значительный вклад в изменение структуры вносили макроскопические деформационные полосы (рис. 1а) и полосы микросдвига (рис. 1б). Данные полосы формировались в результате локализации деформации, соответственно, на макро- и мезоуровне и представляли собой «планарные» полосовые структуры с больше- ( $\theta \geq 15^\circ$ ) и среднеугловой ( $5^\circ \leq \theta < 15^\circ$ ) разориентировкой границ, которые располагались под углом от 10 до 45° по отношению к оси заготовки. Их формирование было обусловлено локальными ротациями кристаллической решетки в процессе сдвига при РКУП [5,7].

Исходные зерна и полосовые структуры постепенно вытягивались вдоль оси прессования, образуя неоднородную по объему заготовки волокнистую структуру, которая при каждом последующем проходе фрагментировалась вновь вносимыми при РКУП полосами микросдвига. Это приводило к образованию трехмерной сетки межкристаллитных границ. Пересечение полос микросдвига с волокнистой структурой обеспечивало локальный разворот кристаллической решетки и формирование кристаллитов, окруженных продольными большеугловыми границами и поперечными границами, имеющими среднеугловую разориентировку. Количество и разориентировка деформационно-индуцированных границ увеличивались, обеспечивая образование на месте волокон цепочек новых зерен. После 8 проходов (рис. 2) в материале формировалась неоднородная на

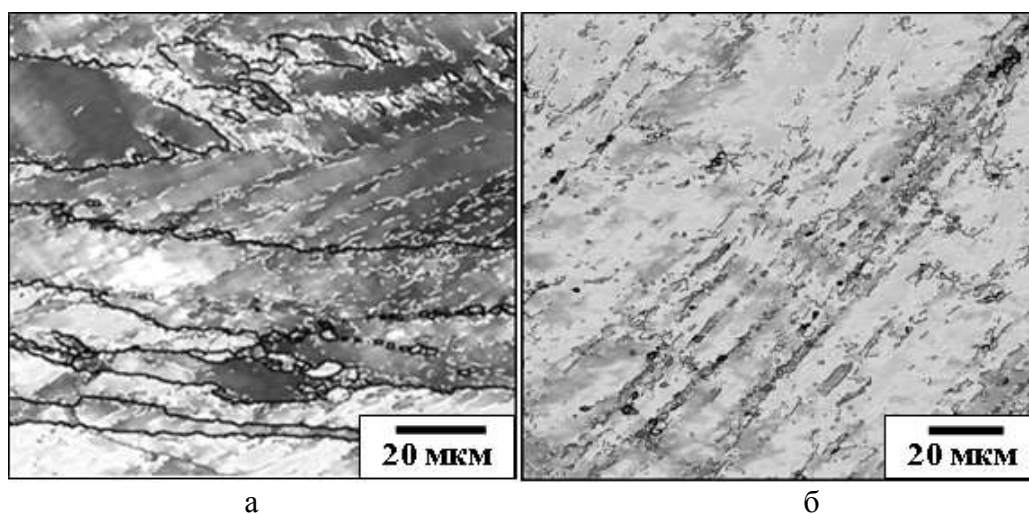


Рис. 1. Восстановленные EBSD карты структуры сплава после РКУП: (а)  $\epsilon=1$ ; (б)  $\epsilon=2$ . Ось прессования горизонтальна.

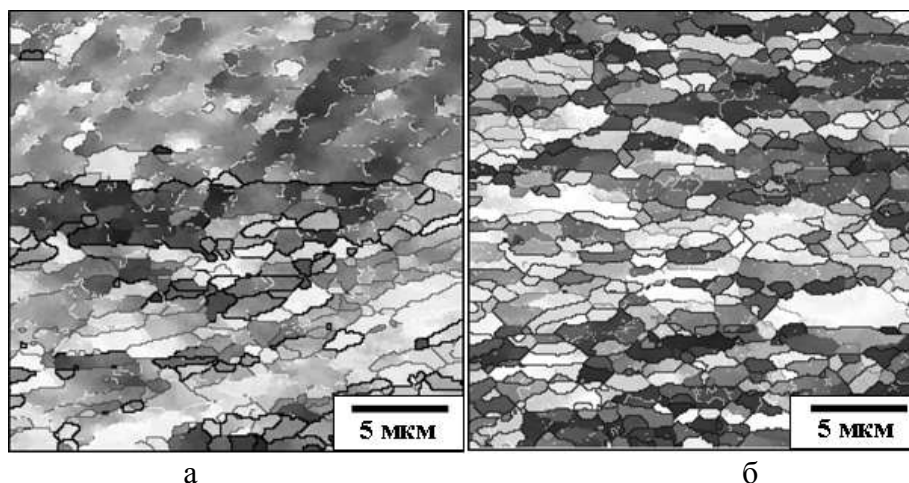


Рис. 2. Восстановленные EBSD карты структуры сплава после РКУП: (а, б)  $\epsilon=8$ .  
Ось прессования горизонтальна.

мезоуровне частично рекристаллизованная структура, содержащая области (ультра)мелких зерен со средним размером около 1,3 мкм и области фрагментированной структуры. Средний угол разориентировки в такой структуре составлял  $23^\circ$ , а доля большеугловых границ – около 50%.

Представленные данные свидетельствуют о том, что формирование деформационных полос/полос микросдвига в процессе РКУП играло основную роль в эволюции микроструктуры с большеугловой разориентировкой границ.

### Заключение

1. РКУП приводило к измельчению зеренной структуры сплава. После 8 проходов формировалась частично рекристаллизованная микроструктура, содержащая области (ультра)мелких зерен со средним размером около 1,3 мкм и области фрагментированной структуры. Средний угол разориентировки в такой структуре составил  $23,2^\circ$  при доле большеугловых границ около 50%.

2. Измельчение зерен сплава было результатом фрагментации исходных зерен микрополосами сдвига, которые первоначально имели среднеугловую разориентировку (от  $5$  до  $15^\circ$ ). Количество полос, а также разориентировка их границ увеличивались с ростом степени деформации, в конечном итоге приводя к формированию новых зерен.

### 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. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov // Prog. Mater. Sci. 2000. 45. P. 103-189.
3. М.В. Маркушев // Письма о материалах. 2011. 1, С. 36-42.
4. I. Mazurina, T. Sakai, H. Miura, O. Sitdikov, R. Kaibyshev // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 486. P. 662–671.
5. O. Sitdikov, E. Avtokratova, T. Sakai, K. Tsuzaki // Met. Mat. Trans. 2013. A44. P. 1087-1100.
6. E. Avtokratova, O. Sitdikov, O. Mukhametdinova, M. Markushev, S.V.S.N. Murty, M.J.N.V. Prasad, B.P. Kashyap // J. Alloys Compd. 2016. 673. P. 182-194.
7. F.J. Humphreys, M. Hatherly. Recrystallization and related annealing phenomena. Elsevier Ltd., 2004, 605 p.
8. I. Mazurina, T. Sakai, O. Sitdikov, R. Kaibyshev, H. Miura // Mat. Trans. 2009. 50. P. 101-110.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СПЛАВА Ti-Zr-Nb С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

**О. Ахмадкулов<sup>1</sup>, В.С. Комаров<sup>1</sup>, А.В. Коротичский<sup>1</sup>, С.П. Галкин<sup>1</sup>, В.А. Андреев<sup>2,3</sup>,  
В.А. Шереметьев<sup>1</sup>, С.Д. Прокошкин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

<sup>2</sup>ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», Москва

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН, Москва

sheremetyev@misis.ru

**Аннотация.** В работе изучено деформационно-термическое поведение и структурообразование сплава Ti-19Zr-14Nb (в ат.%) с памятью формы. Пластометрические испытания на сжатие проводили при скоростях деформации 10; 1; 0,1 с<sup>-1</sup> при температурах 600–1000 °С, степень деформации не более 0,7. По полученным кривым течения и результатам исследования зеренной структуры и твердости определяли особенности термомеханического поведения материала. Исследование микроструктуры показало что в данных условиях обработки одновременно протекают процессы динамической полигонизации и динамической рекристаллизации. По полученным результатам измерения твердости можно предположить, для достижения низкого модуля Юнга и совершенного сверхупругого поведения деформацию нужно проводить при температурах 700-800°С.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-63-47063.

## Введение

В настоящее время одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в научно-технической деятельности является разработка технологий получения и обработки металлических материалов для медицинских применений. Потребность в биоматериалах с высокой прочностью, низким модулем упругости и высокой биосовместимостью привели к разработке новых сплавов на основе титана. Сплавы системы Ti-Zr-Nb с памятью формы перспективны в качестве материалов для изготовления костных имплантатов благодаря высокой биомеханической совместимости, которая обусловлена низким модулем Юнга и сверхупругим поведением, схожим с механическим поведением костной ткани [1-3].

Термомеханическая обработка (ТМО) этих сплавов – это ключевой инструмент для управления структурно-фазовым состоянием и оптимизации функциональных свойств этих сплавов [3, 4]. Было показано, что низкотемпературная ТМО сплава Ti-18Zr-14Nb (в. ат.%), включающая холодную деформацию прокаткой ( $\epsilon=0,3$ ) с последеформационным отжигом при температурах 500-550 °С, формирует в сплаве статически полигонизованную субструктуру  $\beta$ -фазы со средним размером субзерен от 100 до 300 нм. Сплав в этом структурном состоянии показывает высокий комплекс статических функциональных свойств, включающих низкий модуль Юнга (37 ГПа) и большую разницу между дислокационным и фазовым пределами текучести [5]. С другой стороны, этот сплав со смешанной динамически полигонизованной и динамически рекристаллизованной структурой, сформированной в результате горячей деформации, демонстрируют повышенную в 1,5 и более раза функциональную усталостную долговечность по сравнению со структурой, сформированной в результате статических процессов в ходе низкотемпературной ТМО [6].

Технология ТМО сплавов Ti-Zr-Nb, позволяющая получать полуфабрикаты, пригодные для изготовления костных имплантатов, нуждается в отработке и оптимизации режимов. Наиболее эффективно это можно реализовать путем применения сочетания физического и математического моделирования процессов ТМО. Физическое моделирование позволяет получать реологические модели поведения материала в различных температурно-скоростных условиях, а математическое моделирование весьма эффективно для изучения особенностей пластической деформации с применением конкретного метода [7]. Изучение процессов структурообразования в ходе физического моделирования дает дополнительную информацию, которая позволяет спрогнозировать структурно-фазовое состояние материала.

Целью данной работы было исследование деформационно-термического поведения и структурообразования сплава Ti-Zr-Nb в различных температурно-скоростных условиях моделирующих обработку давлением для выявления благоприятных условий ТМО.

### Материалы и методы исследования

В работе исходным материалом был пруток из сплава Ti-19Zr-14Nb (в ат. %) диаметром 5 мм, полученный путем многопроходной ротационнойковки при температуре 600 °С. Образцы, вырезанные из прутка, диаметром 5 мм и высотой 10 мм были подвергнуты осадке на комплексе моделирования горячей деформации WUMSI при скоростях деформации 10, 1, 0,1 с<sup>-1</sup> и температурах 600-1000°С. Образцы нагревали в печи до требуемой температуры, проводили выдержку 10 мин и затем переносили в пресс для осадки цилиндра. После деформации образцы подвергали быстрому охлаждению в воде.

Для исследования микроструктуры образцы разрезали вдоль оси, механически полировали и затем травили в травильном растворе Кролла с 10%HF, 30%HNO<sub>3</sub> и 60%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Микроструктуру изучали на световом микроскопе «Versamet-2 Union», в разных зонах деформации. По полученным снимкам проводили расчет среднего размера зерна методом случайных секущих. Твердость образцов измеряли на твердомере «Metkon Metallography» не менее 5 измерений на каждую зону деформации при нагрузке 1 кг и выдержке 10 с.

### Результаты и обсуждение

На рисунке 1а показаны диаграммы напряжения-деформации для скорости деформации 0,1 с<sup>-1</sup> при разных температурах. По форме кривой течения можно судить о происходящих процессах разупрочнения. При температурах 600-700°С на кривых не наблюдается явный максимум на ранних стадиях деформации, что говорит о протекании процессов динамического возврата и/или полигонизации. Повышение температуры деформации приводит к проявлению явного максимума на ранних стадиях деформации, и при температурах 800-1000°С можно говорить о протекании преимущественно динамической рекристаллизации. Анализ диаграмм напряжение-деформация показал, что с увеличением температуры при одинаковой скорости деформации сопротивление деформации  $\sigma_{max}$  понижается, и увеличивается с повышением скорости деформации при одинаковых температурах (рисунок 1б). По диаграммам напряжение-деформация при данном интервале температур во всех случаях не было выявлено участка установившейся стадии. Такое термомеханическое поведение сплава может говорить о склонности его к локализации деформации в ходе ТМО.

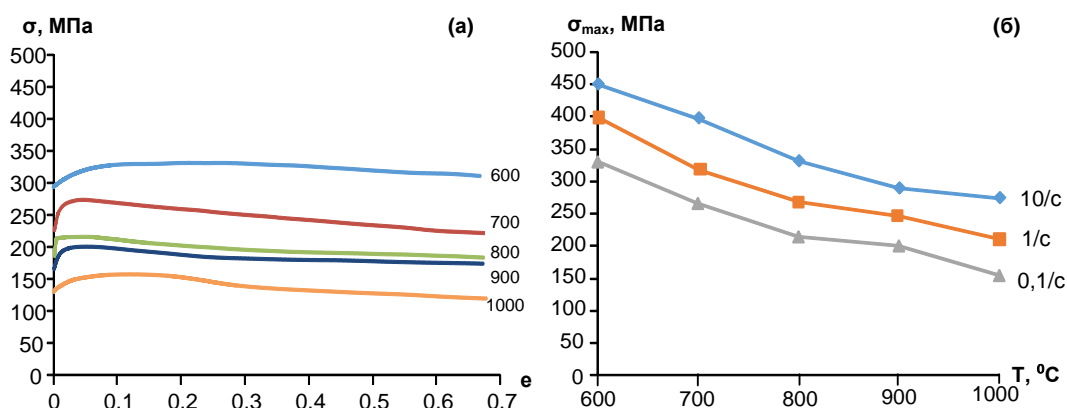


Рисунок 1. Диаграммы напряжения-деформации при разных температурах при скорости деформации 0,1 с<sup>-1</sup> (а) и зависимость  $\sigma_{max}$  от температуры при различных скоростях деформации (б).

Исследование микроструктуры образцов после испытаний при скорости деформации  $0,1 \text{ с}^{-1}$  показало, что средний размер зерна в центральной зоне монотонно увеличивается от 18 до 250 мкм и от 12 до 78 мкм вдоль направления сжатия и перпендикулярно направлению сжатия соответственно с повышением температур от 600 до  $1000^\circ\text{C}$ . Во всех случаях в структуре зон локализации деформации наблюдаются вытянутые и равноосные зерна. Можно полагать, что процесс динамической полигонизации в сплаве при деформации проходит вплоть до высоких температур. Нужно отметить, что при этих температурах статическая рекристаллизация может протекать в ходе нагрева.

Результаты измерения твердости образцов при скорости деформации  $0,1 \text{ с}^{-1}$  показали, что при температурах 600 и  $1000^\circ\text{C}$  достигаются максимальные значения твердости 204-210 HV. При температуре деформации  $600^\circ\text{C}$  повышенная прочность объясняется упрочнением материала вследствие накопления дефектов в ходе деформации, а при  $1000^\circ\text{C}$  может объясняться насыщением газообразующими примесями, что может приводить к охрупчиванию. Низкие значения твердости 193-194 HV достигаются при температурах деформации  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ . Это может быть связано с близким положением мартенситных точек и соответствующем размягчении кристаллической решетки материала, которое способствует снижению модуля Юнга и совершенствованию сверхупругого поведения [4-6]. Это требует дополнительного исследования сплава после обработок при этих температурах.

### Заключение

Изучено деформационно-термическое поведение и структурообразование сплава Ti-19Zr-14Nb, построены реологические модели, которые могут быть использованы при математическом моделировании процессов ТМО. Показано, что процесс динамической полигонизации идет во всем интервале температур. По полученным результатам измерения твердости можно предположить, для достижения низкого модуля Юнга и совершенного сверхупругого поведения деформацию нужно проводить при температурах  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ .

### Литература

1. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. // *Progress in Materials Science*. 2009. Vol. 54. Iss. 3. P. 397-425.
2. Kim H. Y., Fu J., Tobe H., Kim J. I., Miyazaki S. // *Shape Memory and Superelasticity*, 2015. Vol. 1. Iss.2. P. 107-116.
3. Шереметьев В.А., Кудряшова А.А., Суан Та Динь, Галкин С.П., Прокошкин С.Д., Браиловский В. // *Металлург*. 2019. №1. С. 45-52.
4. S.Prokoshkin, V.Brailovski, S.Dubinskiy, Y.Zhukova, V.Sheremetyev, A.Konopatsky, K.Inaekyan. // *Shape Memory and Superelasticity*, 2016, v.2, No. 2, p. 130-144.
5. Sheremetyev V., Kudryashova A., Dubinskiy S., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 737. P. 678-683.
6. Kudryashova, A., Sheremetyev, V., Lukashevich, K., Cheverikin, V., Inaekyan, K., Galkin, S., Prokoshkin, S., Brailovski, V. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, v. 843, 156066.
7. Та Динь Суан, Шереметьев В.А., Кудряшова А.А., Галкин С.П., Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В. // *Известия вузов. Цветная металлургия*, 2020, №2, с. 22-31.

# МЕХАНИЗМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЗЕРЕН В Al-Mg-Sc-Zr СПЛАВЕ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ

**Б.И. Атанов, О.Ш. Ситдинов, Е.В. Автокротова, М.В. Маркушев**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
but305@mail.ru*

**Аннотация** Исследовали измельчение зеренной структуры при всесторонней изотермической ковке (ВИК) при  $325^{\circ}\text{C}$  и  $10^{-4} \text{ c}^{-1}$  сплава 1570С с исходным размером зерен 25 мкм и равномерным распределением когерентных дисперсоидов  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  диаметром до 50 нм. Особенностью структурных изменений при ВИК было формирование деформационных полос, фрагментировавших исходные зерна. Плотность и разориентировка полос увеличивались с деформацией, что приводило к образованию мелкозернистой структуры с размером зерен 1,7 мкм. Измельчение зерен происходило по механизму непрерывной динамической рекристаллизации и контролировалось наноразмерными выделениями, которые оставались стабильными и когерентными с матрицей.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России по государственному заданию ИПСМ РАН (АААА -1919-119021390107-8).

## Введение

Одной из важных проблем, решаемых на стыке современного материаловедения, физики твердого тела и обработки давлением, является разработка новых методов термомеханической обработки, обеспечивающих повышение как технологических, так и эксплуатационных свойств промышленных сплавов, в частности, сплавов на основе алюминия [1]. В связи с этим большое внимание в последние годы уделялось развитию эффективных методов регламентирования их структурно-фазового состояния путем формирования мелкозернистых и ультрамелкозернистых (УМЗ) структур (с размерами зерен менее 10 и 1 мкм, соответственно). Были разработаны схемы обработки, основанные на так называемой интенсивной пластической деформации (ИПД), заключающиеся в многократном деформационном воздействии на исходно крупнозернистые полуфабрикаты для достижения больших деформаций и придания им указанных выше структурных состояний [1,2]. В настоящее время опубликовано большое количество работ по измельчению зерен металлов и сплавов при ИПД, реализуемой методами равноканального углового прессования, ВИК, кручения под высоким давлением и др., а также их комбинациями [1-8]. Однако детальный анализ упрочнения и структурирования при ИПД, в частности, при высокотемпературной «интенсивной деформации» материалов с высокими значениями энергии дефекта упаковки, был проведен лишь в нескольких работах (например, [2,3,6,7]). Существует довольно популярное мнение, установившееся с начала 2000-х годов, что новые зерна при ИПД таких металлов и сплавов образуются главным образом по механизму непрерывной динамической рекристаллизации [2,6,7]. Однако структурные и фазовые факторы, контролируемые при этом процесс измельчения зерен, до сих пор остаются неясными. Например, для алюминиевых сплавов имеются значительные пробелы в понимании природы процессов, ответственных за индуцированное деформацией формирование новых зерен. Также, остаются открытыми вопросы о роли в структурообразовании при ИПД легирования этих сплавов переходными металлами (ПМ), образующими интерметаллидные фазы различной природы и дисперсности (например, [9]).

Цель работы - исследование структурных изменений в сложнолегированном Al-Mg-ПМ сплаве, подвергнутом ВИК при температуре около  $0,65 T_{пл}$ , для оценки потенциала формирования в нем УМЗ структуры при высокотемпературной обработке и анализ механизмов измельчения зерен. Данное исследование актуально и для других сложнолегированных сплавов на различных основах, обработка которых часто сопровождается преждевременным разрушением и не позволяет достичь больших деформаций при низких температурах.

## Результаты и обсуждение

Образцы с размерами  $18 \times 17 \times 10 \text{ мм}^3$ , вырезанные из гомогенизированного слитка сплава 1570С ( $\text{Al-5Mg-0,18Mn-0,2Sc-0,08Zr}$  (вес. %)), осаживали последовательно вдоль их основных осей со степенью деформации за проход 0,7 при температуре  $325^\circ\text{C}$  и скорости деформации  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$  до накопленной деформации 8,4. Для фиксации структурных изменений, вызванных деформацией, образцы после каждой осадки охлаждали в воде.

В исходном состоянии сплав имел равноосную зеренную структуру с размером зерен 25 мкм и равномерным распределением когерентных дисперсоидов  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  диаметром 20-50 нм с плотностью их распределения  $5 \times 10^3 \text{ мкм}^{-3}$ . Показано, что процесс измельчения зерен при высокотемпературной ВИК сплава был близок к процессам, которые обычно наблюдаются при низкотемпературной ИПД [3,5]. А именно, особенностью структурных изменений на ранних стадиях ВИК было формирование больших деформационных градиентов и локальных разориентаций кристаллической решетки с последующим развитием деформационных полос и/или полос микросдвига (рис. 1а). Из-за изменения оси приложения нагрузки при ВИК, такие полосы развивались в различных направлениях и фрагментировали исходные зерна (рис. 1б). С дальнейшим увеличением деформации количество деформационных полос и разориентации их границ постепенно увеличивались, что в конечном итоге приводило к формированию УМЗ структуры с размером кристаллитов около 1,7 мкм (рис. 1в). При этом размер новых зерен примерно соответствовал размеру субзерен, формирующихся на ранних стадиях ВИК, а средняя разориентировка межкристаллитных границ непрерывно увеличивалась с увеличением степени деформации.

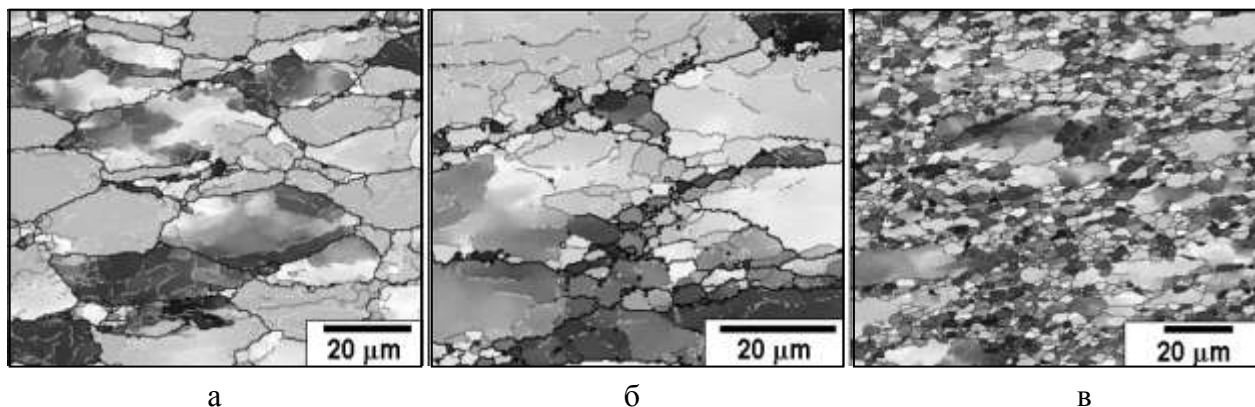


Рис.1. Микроструктура алюминиевого сплава 1570С после различных степеней деформации: (а)  $e=0,7$ ; (б)  $e=2,1$ ; (в)  $e=8,4$ . Последняя ось сжатия вертикальна.

Методами просвечивающей электронной микроскопии внутри деформационных полос на ранних стадиях ВИК выявлялись относительно крупные вытянутые кристаллиты (рис. 2а, б). По мере увеличения степени деформации их продольный размер постепенно уменьшался. При этом имела место ограниченная миграция межкристаллитных границ. В результате кристаллиты приобретали более равноосную форму с углами в тройных стыках, близкими к  $120^\circ$  (рис. 2в, г). Это свидетельствовало о том, что структура сплава с ростом степени деформации становилась более однородной и равновесной. Сделан вывод, что формирование новых зерен протекало по механизму непрерывной динамической рекристаллизации [2] и контролировалось наноразмерными выделениями  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ , которые оставались в основном стабильными при высокотемпературной деформации и не теряли когерентность с окружающей матрицей (рис. 2 б, г). Эти дисперсные частицы даже при повышенных температурах деформации эффективно подавляли миграцию границ зерен, а также обеспечивали накопление дислокаций, приводя к образованию дислокационных границ высокой плотности и их трансформации в высокоугловые границы.



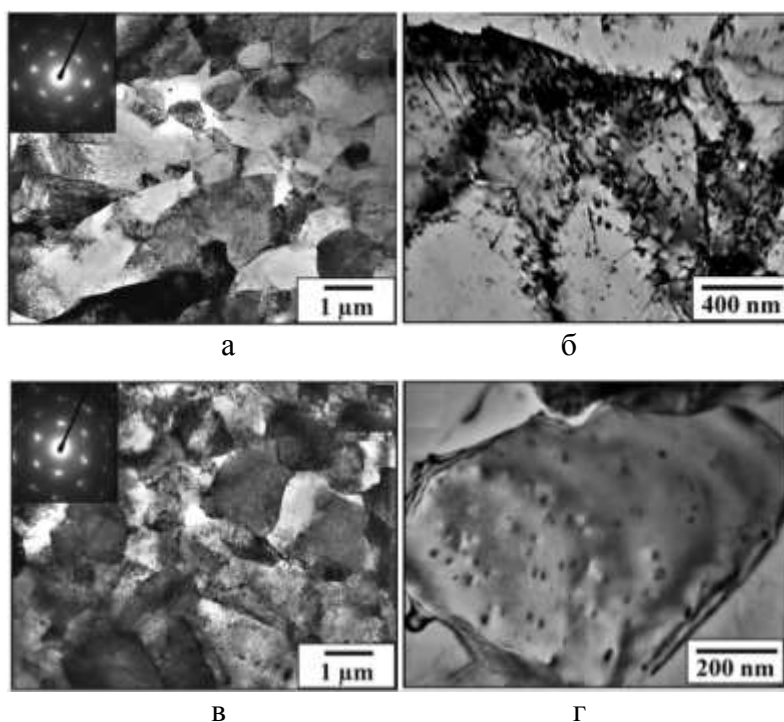


Рис 2. ПЭМ структура алюминиевого сплава 1570С после ВИК: (а, б)  $e=1.4$ ; (в, г)  $e=8.4$

### Выводы

1. Методом ВИК при температуре 325 °С ( $\sim 0,65 T_{пл}$ ) и скорости деформации  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$  в сложнелегированном алюминиевом сплаве 1570С была получена близкая к однородной ультрамелкозернистая структура с размером зерна около 2 мкм.

2. Основным механизмом измельчения зерен был аналогичен непрерывной динамической рекристаллизации и связан с образованием деформационных полос, таких как полосы микросдвига, которые развивались в разных направлениях и фрагментировали исходные зерна. Постепенное увеличение числа полос и разориентировки их границ с увеличением деформации приводило к образованию мелкозернистой структуры.

3. Наноразмерные когерентные выделения  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ , содержащиеся в сплаве, оставались в основном стабильными при ВИК и препятствовали перестройке дислокаций и дислокационных границ при высокой температуре, а также миграции границ зерен на большие расстояния. Эти факторы были в значительной степени ответственны за эволюцию деформационных полос и измельчение зерен при высокотемпературной деформации.

### Литература

1. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov // Prog. Mater. Sci. 2000. 45. P. 103-189.
2. F.J. Humphreys, M. Hartherly. Recrystallization and related annealing phenomena. Elsevier Ltd., 2004, 605 p.
3. A. Yamashita, D. Yamaguchi, Z. Horita, T.G. Langdon // Mat. Sci. Eng. 2000. A 287. P. 100-106.
4. R.M. Imayev, G.A. Salishchev, O.N. Senkov, V.M. Imayev, N.K. Gabdullin, M.R. Shagiev, A.V. Kuznetsov, F.H. Froes // Mater. Sci. Eng. 2001. 300. P. 263-277.
5. A. Belyakov, T. Sakai, H. Miura, K. Tsuzaki // Philos. Mag. 2001. A 81, P. 2629-2643.
6. O. Sitdikov, E. Avtokratova, T. Sakai // J. Alloys Compd. 2015. 648, P. 195-204.
7. E. Avtokratova, O. Sitdikov, O. Mukhametdinova, M. Markushev, S.V.S.N. Murty, M.J.N.V. Prasad, B.P. Kashyap // J. Alloys Compd. 2016. 673. P. 182-194.
8. Р.Р. Мулюков, Р.М. Имаев, А.А. Назаров и др. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: Эксперимент, теория, технологии. М.: Наука, 2014. 284 с.
9. Y.A. Filatov, V.I. Yelagin, V.V. Zacharov // Mater. Sci. Eng. 2000. A 280, 97-101.

# ПОЛИОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Ti-18Zr-15Nb МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Т.О. Теплякова, Д.В. Попова, С.Д. Прокошкин, А.С. Конопацкий**

*Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Москва  
t.teplyakova95@mail.ru*

**Аннотация.** Методом полиольного синтеза на поверхности сверхупругого сплава Ti-18Zr-15Nb были сформированы наночастицы серебра. В качестве среды синтеза применяли полиолы: этиленгликоль (ЭГ) и низкомолекулярный полиэтиленгликоль (ПЭГ-400). Установлено, что применение ЭГ в качестве среды синтеза ведет к образованию агломератов наночастиц серебра на поверхности сплава, а с увеличением времени синтеза средний размер частиц в агломерате заметно возрастает. Более равномерное распределение наночастиц серебра по поверхности сплава и отсутствие агломератов наблюдается в случае ПЭГ-400, что делает данный полиол более предпочтительным для применения в качестве среды синтеза.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-79-10270.

## **Введение**

Разработка биосовместимых сплавов для замены костной ткани является одной из наиболее актуальных задач, находящихся на стыке материаловедения и медицины. Особая роль в данной области отведена вопросам обеспечения поверхности сплава антибактериальных свойств. Это связано с достаточно высоким шансом возникновения осложнений на границе между имплантатом и организмом человека, имеющих, как правило, инфекционный характер [1]. По этой причине разработка способов обеспечения поверхности материала имплантата антибактериальных свойств является важной научной задачей. Классическим материалом, проявляющим антибактериальные свойства, являются наночастицы серебра, а развитие современных методов синтеза позволяет с достаточно высокой точностью управлять их структурой и морфологией [2]. В рамках данной работы были изучены закономерности формирования наночастиц серебра на поверхности нового сверхупругого сплава Ti-18Zr-15Nb в ходе полиольного процесса в различных средах.

## **Материалы и методы**

В качестве подложки для формирования наночастиц серебра использовали пластины сплава Ti-18Zr-15Nb с размерами: 10x5x2 мм. Подготовку поверхности пластин осуществляли путем шлифовки на абразивной бумаге зернистостью до 2000 и последующей полировке на полировальном сукне с применением алмазной монокристалльной суспензии. В качестве среды синтеза применяли следующие полиолы: этиленгликоль (ЭГ) и низкомолекулярный полиэтиленгликоль (ПЭГ-400). В качестве источника серебра применяли нитрат серебра (AgNO<sub>3</sub>). Синтез проводили по следующей схеме: емкость с заданным содержанием полиола размещали на магнитной мешалке, после чего в условиях постоянного перемешивания на заданной скорости добавляли раствор соли серебра. Подготовку раствора соли осуществляли путем растворения навески в 5 мл дистиллированной воды. Затем в среду синтеза погружали образец на заданный период времени (1 и 10 мин). По истечении времени синтеза образец помещали в емкость с дистиллированной водой и ставили в ультразвуковую ванну на 30 мин с целью удаления остаточных полимерных продуктов синтеза с поверхности. Полученный таким образом образец просушивали и использовали для дальнейших исследований. В таблице 1 приведено описание полученных образцов.

Таблица 1 – Описание полученных образцов

Образец	Среда синтеза	Время синтеза, мин
TiAg_EG_1	ЭГ	1
TiAg_EG_10	ЭГ	10
TiAg_PEG_1	ПЭГ-400	1
TiAg_PEG_10	ПЭГ-400	10

Изучение структуры поверхности полученных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL 5600. Изучение химического состава проводили методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

### Результаты и обсуждение

Электронные изображения поверхности всех полученных образцов приведены на рис.1.

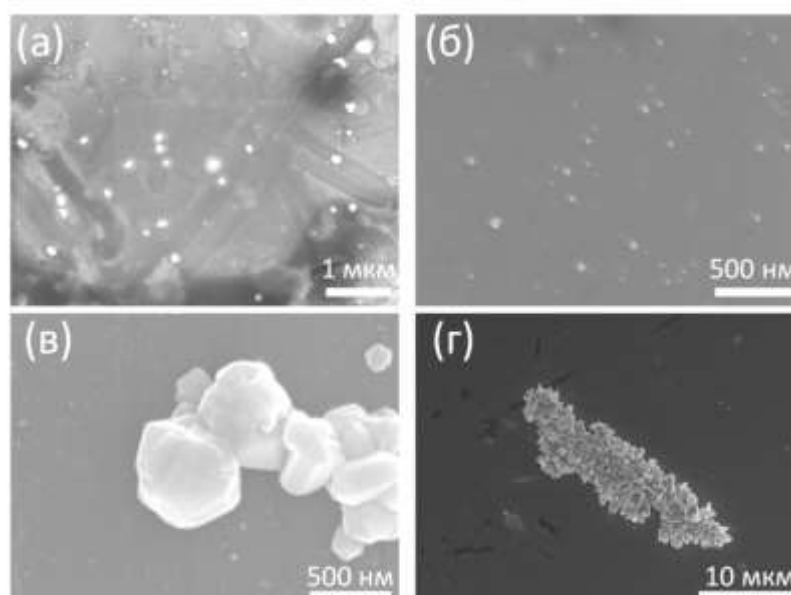


Рис. 1. Электронные изображения: а) TiAg\_PEG\_1; б) TiAg\_PEG\_10; в) TiAg\_EG\_1; г) TiAg\_EG\_10.

Как видно из рис. 1 на поверхности всех образцов в результате синтеза сформировались наночастицы серебра. При этом на поверхности образцов TiAg\_EG\_1 и TiAg\_EG\_10 (рис. 1 а), б)) частицы распределены достаточно равномерно, а их размер не превышает 150 нм. Схожая картина наблюдается для образца TiAg\_EG\_1 (рис. 1 в)) с тем отличием, что помимо наночастиц серебра малого размера на поверхности также присутствуют небольшие агломераты более крупных субмикронных частиц размером до 600 нм. Наибольшие отличия можно видеть в случае образца TiAg\_EG\_10, на поверхности которого были обнаружены крупные агломераты, состоящие из частиц серебра, размер которых в отдельных случаях превышает 1 мкм. Можно предположить, что наблюдаемая разница в структуре поверхности образцов, полученных в различных средах, связана со стабилизирующими свойствами последних. Полиолы играют роль как восстановителя, так и стабилизатора наночастиц серебра [3]. Согласно полученным результатам применение полиола с более высокой молекулярной массой позволяет не только избежать формирования агломератов наночастиц серебра, но и уменьшить их средний размер. Важно отметить, что наночастицы серебра, полученные на малых временах синтеза имеют структуру ядро-оболочка (что особенно хорошо заметно для образца TiAg\_PEG\_1), как это показано на

рис. 2. Также на рис. 2 приведены результаты анализа химического состава поверхности образца TiAg\_EG\_10.

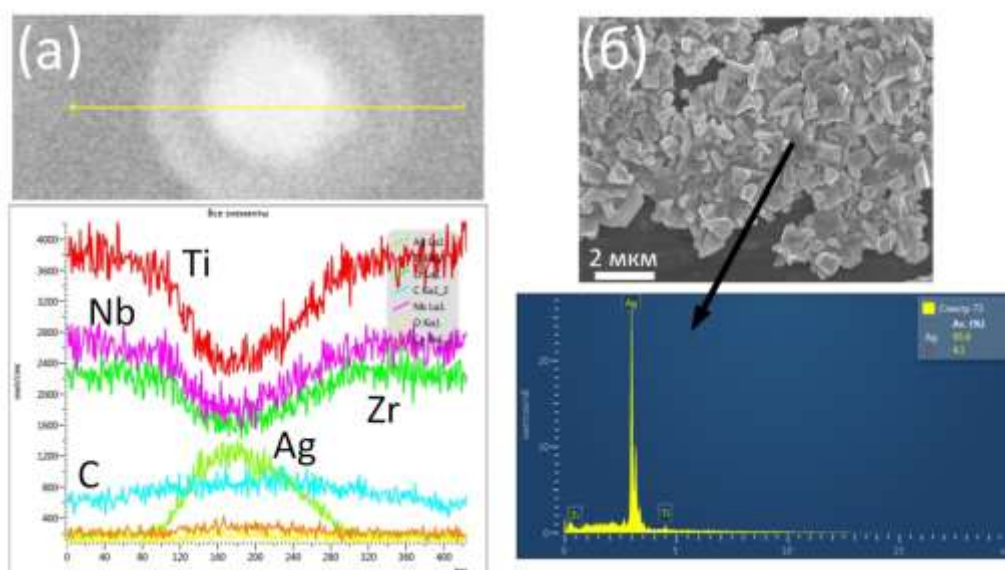


Рис. 2. Результаты МРСА анализа: а) по профилю, образец TiAg\_PEG\_1; б) в точке, образец TiAg\_EG\_10.

Из рис. 2 следует, что наблюдаемые на поверхности подложки наночастицы действительно являются наночастицами серебра независимо от среды синтеза. Результаты химического анализа по профилю (рис. 2 а)) позволили подтвердить предположение о том, что на малых временах синтеза наночастицы серебра могут иметь структуру ядро-оболочка. Соотношение электронного изображения наночастицы Ag и соответствующего концентрационного профиля позволяет предположить, что серебро составляет ядро частицы, в то время как оболочка состоит из углерода. Можно предположить, что формирование подобной структуры связано с особенностями механизма восстановления солей серебра полиолами. Полимерная оболочка на поверхности наночастицы серебра предположительно является промежуточным продуктом взаимодействия  $\text{AgNO}_3$  и макромолекул полиола.

### Выводы

В результате проведенной работы было установлено, что применение низкомолекулярного полиэтиленгликоля в качестве среды синтеза для формирования наночастиц серебра на поверхности сплава Ti-18Zr-15Nb более предпочтительно по сравнению с этиленгликолем, т.к. позволяет избежать формирования агломератов наночастиц серебра. Таким образом полученные материалы могут быть использованы в качестве объектов для дальнейших исследований антибактериальных свойств модифицированной поверхности сверхупругих титановых сплавов.

### Литература

- [1] Besinis A, Hadi SD, Le HR, Tredwin C, Handy RD. Antibacterial activity and biofilm inhibition by surface modified titanium alloy medical implants following application of silver, titanium dioxide and hydroxyapatite nanocoatings. *Nanotoxicology* 2017;11:327–38.
- [2] Bajpai SK, Mohan YM, Thomas V, Bajpai M, Tankhiwale R. Synthesis of Polymer Stabilized Silver and Gold Nanostructures. *J Nanosci Nanotechnol* 2007;7:2994–3010.
- [3] Luo C, Zhang Y, Zeng X, Zeng Y, Wang Y. The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* 2005;288:444–8.

# МЕХАНИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПУЧКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ПОПЕРЕЧНОМ СЖАТИИ

Л.Х. Рысаева<sup>1</sup>, Р.Т. Мурзаев<sup>1</sup>, Д.У. Абдуллина<sup>2</sup>, Е.А. Корзникова<sup>1,3</sup>, С. В. Дмитриев<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Башкирский государственный университет, Уфа*

<sup>3</sup>*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа*

<sup>4</sup>*Институт физики молекул и кристаллов, УФИЦ РАН, Уфа*

rysaeva.l.h@gmail.com

**Аннотация.** Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают большим спектром уникальных физических и механических свойств, одним из которых является высокая сопротивляемость сжатию. Исследование механического отклика модели пучков УНТ в условиях плоской деформации (одно- и двухосного сжатия) является интересной задачей с точки зрения анализа возможности применения его как упругого демпфера. В настоящей работе с использованием цепной модели с пониженной размерностью исследовано поведение пучка углеродных нанотрубок при одно- и двухосном сжатии, рассчитаны упругие константы и выявлены новые свойства.

Работа частично поддержана госзаданием ИПСМ РАН № ААААА17-117041310220-8 и грантом РФФИ № 18-29-19135 мк.

## Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) притягиваются друг к другу относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса и могут создавать молекулярные кристаллы или пучки УНТ [1-3]. Пучки УНТ могут быть получены различными методами [4,5]. Они обладают превосходными механическими свойствами, поскольку по-отдельности УНТ обладают очень высокой прочностью на растяжение в диапазоне от 11 до 63 ГПа, модулем Юнга при растяжении от 1,0 до 1,3 ТПа и высокой предельной деформацией разрушения около 10% [6,7]. Кроме того, УНТ являются гибкими, легкими, хорошими тепло- и электропроводниками, поэтому они полезны в ряде приложений [8,9]. Наиболее важными механическими применениями УНТ являются высокопрочные канаты [2,10], волокна [11,12], композиты с полимерной и металлической матрицей [12,13], твердые смазочные материалы [14] и т. д.

В данной работе исследуются упругие свойства модели плоских пучков УНТ при одноосном и двухосном деформировании [15].

## Описание модели и результаты

Модель плоских пучков УНТ образована из углеродных нанотрубок одинакового размера с ориентацией «зигзаг» [15]. Расчетная ячейка включает  $30 \times 36$  нанотрубок расположенных относительно  $x$  и  $y$ , граничные условия периодические.

В этой работе сжатие пучка УНТ рассматривается в условиях плоской деформации, что означает, что каждый атом углерода обозначает жесткий атомный ряд, ориентированный вдоль оси  $z$ , который движется как твердое тело на плоскости  $(x, y)$ . Каждый атом имеет две степени свободы, а именно компоненты вектора смещения на плоскости  $(x, y)$ , поэтому размерность задачи уменьшается с трехмерной до двухмерной. Рассматриваются три схемы нагрузок с управлением деформации: (i) одноосное сжатие вдоль плотно упакованных рядов УНТ (т. е. вдоль оси  $x$  с  $\varepsilon_{xx} < 0$ ,  $\varepsilon_{yy} = 0$ ), (ii) одноосное сжатие, нормальное к плотно упакованным УНТ (т. е. вдоль оси  $y$  с  $\varepsilon_{xx} = 0$ ,  $\varepsilon_{yy} < 0$ ), (iii) двухосное сжатие ( $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} < 0$ ). Сжатие идет до  $|\theta| = 0,38$  до состояния со всеми схлопнутыми нанотрубками, с шагом в 0,01, и анализируется для всех трех схем нагружения, что достаточно для целей нашего исследования.

Для анализа упругих констант рассчитываются равновесные характеристики и вычисляются коэффициент Пуассона, модуль Юнга и модуль сдвига.

Компоненты напряжения  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ , и  $\sigma_{xy}$  задавались как функции абсолютной объемной деформации  $|\theta| = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$ . Для примера рассмотрим сжатие вдоль оси  $x$ , для двух других случаев кривые схожи. На рис. 1 представлена структура в начальный момент (а), в момент перехода в эллипсоидальную конфигурацию (б) и деформированное при  $|\theta| = 0,3$  (в).

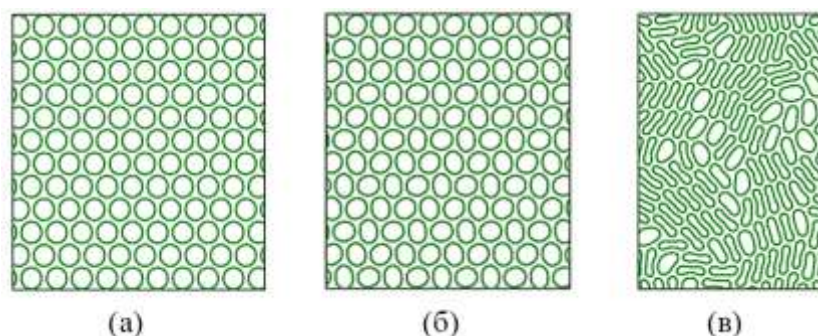


Рис. 1. Вид расчетной ячейки при деформировании вдоль оси  $x$ . На (а) структура в исходном виде  $|\theta| = 0$ , (б) в момент  $|\theta| = 0,08$  и (в) деформированное состояние при  $|\theta| = 0,3$ .

На рис.2. представлены некоторые кривые для упругих констант, полученных в работе. Сжатие происходило до  $|\theta| = 0,38$ , но для упругих постоянных показан небольшой участок до 0,12. При нагрузке более 7% происходят структурные изменения и равновесие между компонентами нарушается. Разница в структуре, наблюдаемая в определенном интервале деформаций при одинаковых значениях  $|\theta|$  при нагрузке и разгрузке, является причиной возникновения петель гистерезиса: это возможно при деформации до  $|\theta| = 0,3$ .

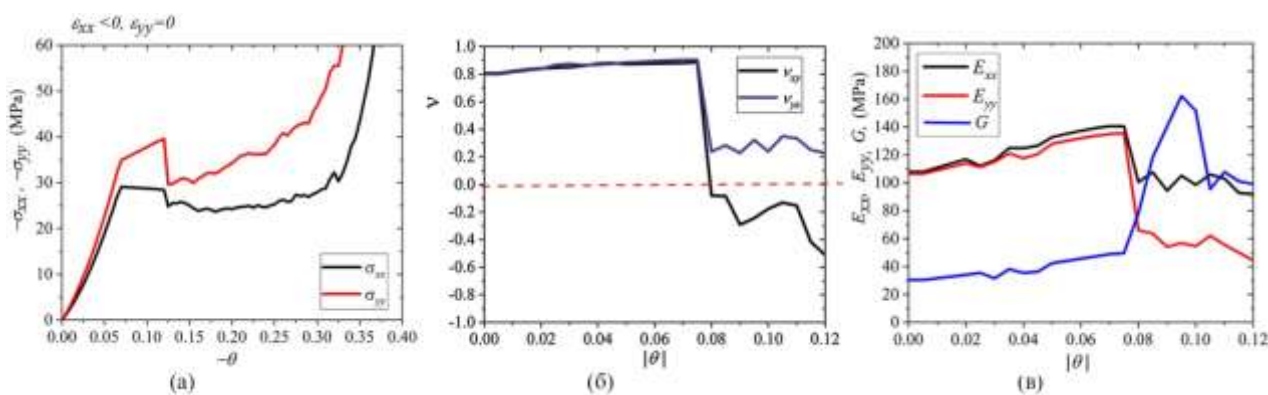


Рис. 2. Кривые напряжение-деформация (а), изменение коэффициентов Пуассона (б), изменение модуля сдвига и модулей Юнга (в).

Кривые напряжение-деформация показанные на рис. 2 а можно разделить на три участка: (i) линейный - идет упругое сжатие без структурных преобразований ( $\theta$  от 0 до 0,06), (ii) участок с перестройкой нанотрубок и границей фазового перехода второго рода ( $\theta$  от 0,06 до 0,12) и (iii) на участке  $\theta$  от 0,12 начинают появляться схлопнутые нанотрубки и дальнейшее сжатие увеличивает долю схлопнутых УНТ. На линейном участке наблюдается рост значений всех упругих характеристик. Изменение значения коэффициента Пуассона представлено на рис.2 б. Переход из положительного в отрицательное значение происходит при  $|\theta| \sim 0,075$  и при растяжении вдоль направления  $xu$  и достигает максимального значения  $\nu_{xy} = -0,178$ . Модуль Юнга также понижается при перестройке нанотрубок при  $|\theta| \sim 0,075$ , и почти вдвое уменьшается по сравнению с первоначальным значением (рис.2 в). Зависимость модуля сдвига демонстрирует монотонный рост, что говорит о значительной сопротивляемости материала сдвиговой деформации.

## Заключение

Численными методами проведено исследование модели плоского пучка УНТ, рассмотрено его деформационное поведение, рассчитаны упругие константы. Структура ведет себя как упругий демпфер, при нагрузке с последующей разгрузкой, на кривой напряжение-деформация образуется петля гистерезиса. Исследование упругих свойств показало, что при превышении критических значений напряжения сжатия происходит фазовый переход второго рода, при сжатии более 8% проявляются отрицательные значения коэффициента Пуассона, структура имеет высокую сопротивляемость сдвиговой деформации и упругому одно- и двухосному сжатию.

## Литература

1. J. Tersoff, R.S. Ruoff // *Physical Review Letters*. 1994. № 73. P. 676-679.
2. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley // *Science*. 1996. № 273. P. 483-487.
3. E. Saether, S.J.V. Frankland, R.B. Pipes // *Composites Science and Technology*. 2003. № 63. P. 1543-1550.
4. E.G. Rakov // *Russian Chemical Reviews*. 2013. № 82. P. 538-566.
5. M. Bedewy, E.R. Meshot, H. Guo, E.A. Verploegen, W. Lu, A.J. Hart // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. № 113. P. 20576-20582
6. O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, D.W. Brenner // *Critical Reviews in Solid State*. 2002. № 27. P. 227-356.
7. M.-F. Yu // *Journal of Engineering Materials and Technology*. 2004. № 126. P. 271-278.
8. T.K. Truong, Y. Lee, D. Suh // *Current Applied Physics*. 2016. № 16. P. 1250-1258.
9. X. Yao, S.C. Hawkins, B.G. Falzon, // *Carbon*, 2018. № 136. P. 130-138.
10. M.-F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, R.S. Ruoff, // *Physical Review Letters*. 2000. № 84. P. 5552-5555.
11. Y. Bai, R. Zhang, X. Ye, Z. Zhu, H. Xie, B. Shen, D. Cai, B. Liu, C. Zhang, Z. Jia, S. Zhang, X. Li, F. Wei // *Nature Nanotechnology*. 2018. № 13. P. 589-595.
12. Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li, G.-H. Hu // *Progress in Materials Science*. 2012 № 57. P. 660-723.
13. S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal // *International Materials Reviews*. 2010. № 55. P. 41-64.
14. L. Reinert, F. Lasserre, C. Gachot, P. Grützmacher, T. Maclucas, N.,Souza, F. Mücklich, S. Suarez // *Scientific Reports*. 2017. № 7. P. 42873.
15. E.A. Korznikova, L.K. Rysaeva, A.V. Savin, E.G. Soboleva, E.G. Ekomasov, M.A. Ilgamov, S.V. Dmitriev // *Materials*. 2019. № 12(23). P. 3951.

# ДИНАМИКА ДИСЛОКАЦИОННЫХ ДИПОЛЕЙ В ГРАФЕНЕ В ТЕПЛОМ РАВНОВЕСИИ

А.И. Клявли<sup>1</sup>, Л. Х. Рысаева<sup>2</sup>, Ю.А. Баимова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, Уфа

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа  
alsou1961@yandex.ru

**Аннотация.** В настоящей работе методом молекулярной динамики изучается эволюция дефектной структуры графена с дислокационным диполем четырех типов в тепловом равновесии путем моделирования. Наличие дефектов может значительно снизить температуру, при которой графен остается устойчивым в тепловом равновесии. Установлено, что при повышенных температурах в диполе с плечом, равным 7 Å, происходит движение дислокаций, так что образуется новый диполь с плечом 3 Å с дальнейшим преобразованием в дефект Стоуна-Уэльса. Дефект Стоуна-Уэльса при повышенных температурах исчезает в результате вращения связи С–С.

Работа выполнена в рамках госзадания ИПСМ РАН

## Введение

Дефекты в кристаллической решетке, образованной преднамеренно или во время синтеза, оказывают большое влияние на свойства графена. Графен, который представляет собой двумерный кристаллический материал в виде одноатомного слоя атомов углерода, обладает высокой прочностью, которая может быть снижена при наличии дефектов. В графене часто встречающимися дефектами являются пента- и гептагоны [1]. Пара дефектов 5-7 представляет собой дефект Стоуна-Уэльса (СУ) и может рассматриваться как дислокационный диполь с нулевым плечом, этот дефект легко появляется при повороте связи С–С и очень часто наблюдается в графене при повышенных температурах.

Целью данной работы является исследование дислокационных диполей с плечом различной длины с целью описания их динамики при повышенных температурах в состоянии термодинамического равновесия.

## Методы исследования и результаты

Моделирование проводилось методом молекулярной динамики с использованием программы LAMMPS, со встроенным потенциалом межатомного взаимодействия AIREBO. Данный потенциал был неоднократно апробирован при моделировании различных свойств углеродных структур [2,3].

На рис. 1 (Г) представлена полная расчетная ячейка графена для диполя 1 (нулевое плечо) или дефекта СУ после релаксации в проекциях на плоскость  $xy$  и  $xz$ . Расчетная ячейка размером  $a \times b$ , где  $a = 52$  Å и  $b = 25$  Å, представляет двумерный лист графена состоящий из 480 атомов углерода с двумя дефектами 5-7, которые рассматриваются как дислокации в графене. Структура представлена после выдержки при комнатной температуре в течение 250 пс. Размер ячейки выбран таким образом, чтобы при применении периодических граничных условий дислокации в соседних ячейках периодичности не чувствовали друг друга.

В расчетную ячейку введены пять видов дислокационных диполей: (а) диполь 1 (нулевое плечо), (б) диполь 2 ( $L = 7$  Å), (в) диполь 3 ( $L = 9.3$  Å), и (г) диполь 4 ( $L = 11.5$  Å). Сравнение результатов, полученных на примере ячеек разного размера, показывают, что выбранный размер ячейки является достаточным для того, чтобы изучить динамику дефектов при применении периодических граничных условий вдоль осей  $x$  и  $y$ . Для каждой температуры проводилось несколько десятков численных расчетов. Постоянство температуры поддерживается с помощью термостата Носе-Хувера.

Для дефекта СУ или диполя с нулевым плечом наблюдается только один тип структурных преобразований: исчезновение дефекта при повороте связи С–С (выделено



красным цветом на рис. 2). Данный дефект легко зарождается в графене при повышенных температурах, поскольку обеспечен всего лишь перескоком пары атомов. Следовательно, при высоких температурах такие дефекты легко появляются и легко исчезают, что реализуется и в данной модели. Процесс аннигиляции двух дислокаций в диполе с нулевым плечом начинается уже при температуре 1400 К.

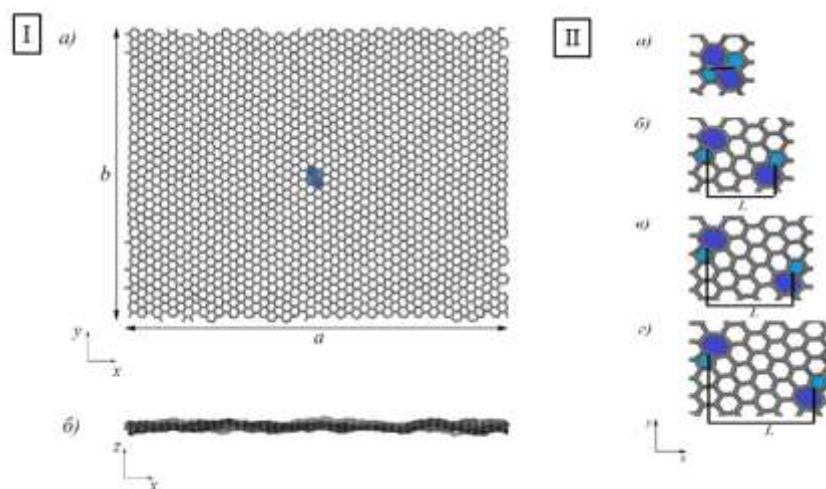


Рис. 1. I . Полная расчетная ячейка графена для диполя 1 (нулевое плечо) после релаксации в проекциях на плоскость  $xy$  (а) и  $xz$  (б); II . Часть расчетной ячейки в проекции на плоскость  $xy$ : (а) диполь 1 (нулевое плечо), (б) диполь 2 ( $L = 7 \text{ \AA}$ ), (в) диполь 3 ( $L = 9.3 \text{ \AA}$ ) и (г) диполь 4 ( $L = 11.5 \text{ \AA}$ ) после релаксации.

Для дислокационного диполя с  $L = 7 \text{ \AA}$  характерны несколько актов движения: (I) движение одной или двух дислокаций, (II) преобразование в два дефекта СУ, (III) преобразование в один дефект СУ, и сценарий, когда оба диполя двигаются друг к другу, тем самым происходит образование дефекта СУ (см. рис. 2). Движение дислокаций в диполе может сопровождаться дальнейшим полным исчезновением дефектов с преобразованием в идеальную графеновую решетку. Первый акт движения дислокации происходит при температуре 2800 К. Конфигурацию, показанную на рисунке ( I ), можно рассматривать как дислокационный диполь с плечом, равным  $3 \text{ \AA}$ .

Для дислокационных диполей с плечами  $9.3 \text{ \AA}$  и  $11.5 \text{ \AA}$  движение дефектов происходит по тому же сценарию, что и для диполя 2 ( $L = 7 \text{ \AA}$ ). Дислокации начинают постепенно двигаться навстречу друг другу, что начинается при температурах 3000-3100 К. Очевидно, что для диполя с большим плечом необходимы температуры в два раза большие, чем для движения диполя с плечом  $7 \text{ \AA}$ . На рисунке I I показано движение диполей друг к другу, а далее появляется новый вариант движения - скопление трех дислокаций в одном месте. Далее, вторая дислокация в диполе может смещаться к скоплению дислокаций, приводя к образованию двух дефектов СУ. Сценарии движения I и I I приводят к исчезновению дефектов и образованию бездефектной решетки графена, аналогично тому, как это происходит с диполем 1 и 2. Появляется еще один новый вариант движения – это движение одной дислокации в противоположную от второй дислокации сторону (показано на нижней части рис. 2III). Следовательно, плечо  $9.3 \text{ \AA}$  близко к равновесному, при котором дислокации могут не только притягиваться, но и двигаться в противоположную сторону друг от друга, однако вероятность такого движения мала. Для диполя с плечом  $11.5 \text{ \AA}$  вероятность движения дислокаций в противоположные стороны увеличивается в два раза. Следовательно, диполь с плечом больше  $9 \text{ \AA}$  является не устойчивой конфигурацией, а скорее парой отдельных дислокаций.

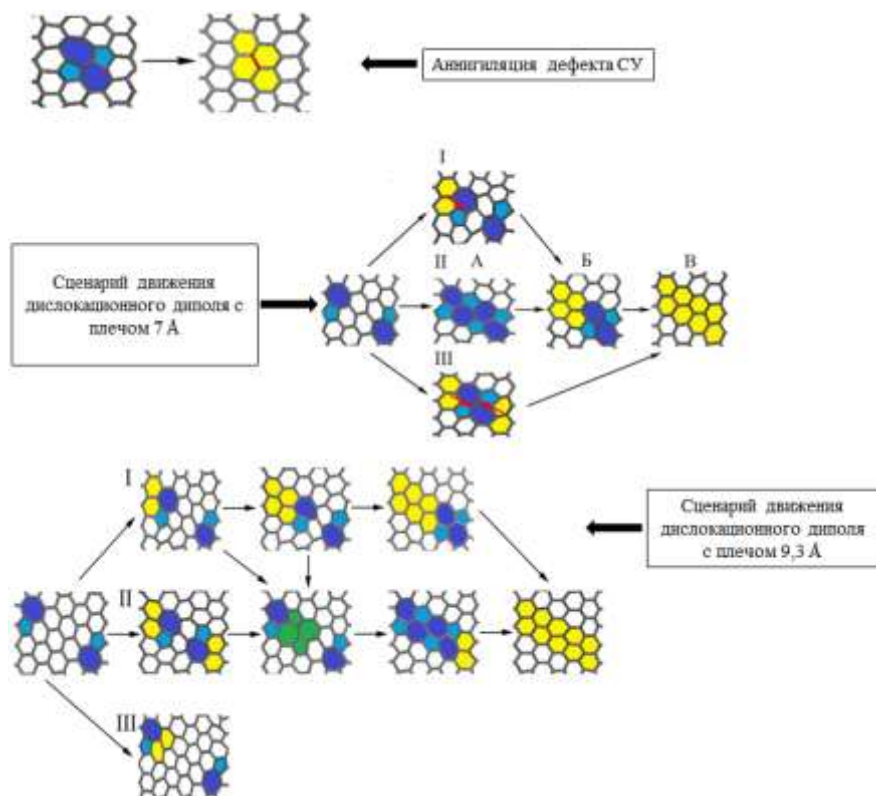


Рис. 2. Сценарии движения дислокационных диполей 1 (нулевое плечо), 2 ( $L = 7 \text{ \AA}$ ) и 3 ( $L = 9,3 \text{ \AA}$ )

### Заключение

Результаты показали, что графен с дислокационными диполями остается устойчивым до высоких температур, близких к температуре плавления бездефектного графена. Повышение температуры приводит к скольжению дислокации, образованию нового диполя с другой длиной плеча или исчезновению дефекта из решетки графена из-за простого вращения связи С–С. Основным механизмом перемещения дислокаций является разрыв связи, что может привести к появлению новых дефектов 5-7 (дислокаций). При повышенных температурах происходят активные структурные преобразования – движение дислокаций в диполях, - закономерности которых можно описать в рамках молекулярной динамики, а затем перенести на феноменологические модели. В рамках данной работы было установлено критическое значение плеча диполя (диполь 4 с плечом  $11,5 \text{ \AA}$ ), при котором происходит движение дислокаций навстречу друг другу.

### Литература

1. А.Е. Романов, М.А. Рожков, А.Л. Колесникова // Письма о материалах. 2000. V. 112. P. 6472-6487.
2. Л.Х. Рысаева, Ю.А. Баимова, Д.С. Лисовенко, и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13. №. 1. С. 105-109.
3. Ю. А. Баимова, Р.Т. Мурзаев, С.В. Дмитриев // ФТТ. 2014. Т. 56. № 10. С. 1946-1952.

# МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА, ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОГО ЭЛЕМЕНТАМИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Р.И. Зайнуллин<sup>1</sup>, А.А. Ганеев<sup>1</sup>, Р.В. Шахов<sup>1</sup>, Ш.Х. Мухтаров<sup>1</sup>, В.М. Имаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*  
zayn.rishat@yandex.ru

**Аннотация.** Работа посвящена изучению микроструктуры и механических свойств нового жаропрочного никелевого сплава Ni-14(Al, Ta)-30,7(Co, Cr, W, Hf) (вес. %), предполагаемого для использования в качестве штампового материала. В сплаве содержится около 70 об. %  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al)-фазы и незначительная объемная доля (около 3%) карбидов и топологически плотноупакованных фаз. Новый сплав показал значения предела текучести на сжатие в интервале температур 1100-1200°C, сравнимые со сплавами типа ВКНА на основе  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al)-фазы. Изучение механических свойств на растяжение после деформационно-термической обработки показало, что новый сплав может рассматриваться и как дисковый материал для газотурбинных двигателей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-19-00594.

## Введение

Детали ответственного назначения из жаропрочных никелевых сплавов, изготовленных литьем или с помощью гранульных технологий, как правило, подвергаются многоступенчатой термической и последующей деформационной обработке горячим прессованием, ковкой или раскаткой [1-3]. Цель деформационной обработки заключается в устранении дендритной ликвации, измельчении микроструктуры за счет рекристаллизационных процессов и, одновременно, придании формы, близкой к форме конечной детали. В частности, решение указанных задач актуально при разработке технологий изготовления сложнопрофильных дисков для газотурбинного двигателя из наиболее жаропрочных никелевых сплавов, таких как ВЖ175, СДЖС-15 и др. Известно, что температура деформационной обработки таких сплавов достигает 1100-1200°C. В качестве материала штампового инструмента или роликов раскатного стана можно использовать ВКНА-сплавы на основе интерметаллидной фазы  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al) [4], обладающие стабильной структурой и не требующие при эксплуатации защитной атмосферы. Однако эти сплавы имеют довольно низкие значения предела текучести при температурах 1000°C и ниже.

Настоящая работа посвящена исследованию микроструктуры и механических свойств экспериментального никелевого сплава, предполагаемого для использования в качестве материала штампового инструмента при температурах 1000-1200°C. Для нового сплава были выполнены испытания на сжатие и растяжение после различной обработки.

## Материал и методики

В качестве исходного материала был взят сплав с номинальным составом Ni-14(Al, Ta)-30,7(Co, Cr, W, Hf) (вес. %). Реальный состав сплава, определенный с помощью энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа, незначительно отличался от номинального состава. Кроме указанных элементов, в сплаве содержался Се, Zr и В в количестве 0,06 вес. %. Содержание  $\gamma'$ -фазы в сплаве составляло около 70 об. %.

Методом пробных закалок была определена температура полного растворения  $\gamma'$ -фазы ( $T_s$ ), которая составила  $T_s \approx 1260^\circ\text{C}$ . Перед испытаниями на сжатие и растяжение сплав подвергали термической обработке. Термическая обработка литого сплава включала в себя гомогенизационный отжиг, обработку на твердый раствор при 1250°C с охлаждением на воздухе и двухступенчатое старение при 1000 и 880°C (состояние 1).

Заготовки сплава также подвергали деформационно-термической обработке (ДТО), которая включала в себя дробную деформацию в контейнере в квазиизотермических условиях с промежуточными рекристаллизационными отжигами на общую степень  $\epsilon \approx 1,4$ .

Температура предварительного нагрева заготовки в контейнере составляла 1220°C; деформированную заготовку извлекали из контейнера и подвергали двухступенчатому старению при 1000 и 880°C (состояние 2). Из состаренных штамповок были изготовлены плоские образцы на растяжение с размерами рабочей части 10×3×2 мм<sup>3</sup>. Поверхности образцов перед испытаниями были механически тонко отшлифованы.

Для испытаний на сжатие вырезали образцы Ø8 мм × 12 мм. Испытания проводили при T=1000-1200°C с начальной скоростью деформации  $\dot{\epsilon} \approx 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  до степени деформации  $\epsilon=10\%$ . По кривым напряжение-деформация определяли условный предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ). Испытания на растяжение были выполнены при T=20-850°C с начальной скоростью деформации  $\dot{\epsilon} \approx 8,3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе в режиме обратно-рассеянных (BSE) электронов. Перед микроструктурными исследованиями поверхность образцов подвергали полировке.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические (BSE) изображения микроструктуры сплава в состояниях 1 и 2. В состоянии 1 размер  $\gamma$  зерен составил 100-500 мкм, наблюдалась небольшая объемная доля, не более 5%, первичной нерастворившейся  $\gamma'$ -фазы размером 1-5 мкм; размер выделившейся при охлаждении вторичной  $\gamma'$ -фазы составил около 0,2 мкм (Рис. 1а, б). В микроструктуре присутствовало также незначительное количество карбидов и топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз, их объемная доля не превышала 3%.

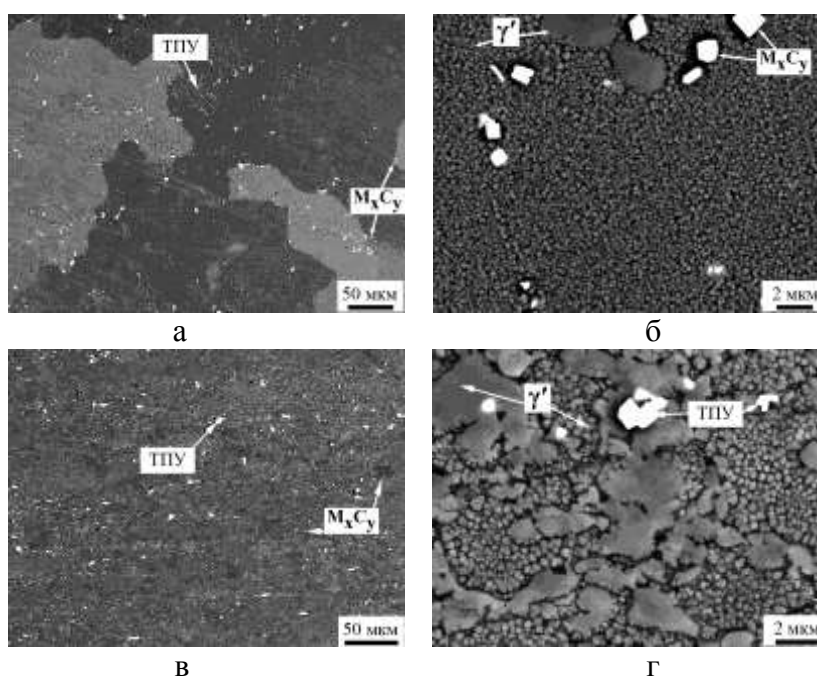


Рис. 1. Электронно-микроскопические (BSE) изображения микроструктуры сплава: (а, б) состояние 1, (в, г) состояние 2. Отмечены  $\gamma'$ -фаза, карбиды ( $M_xC_y$ ) и ТПУ-фазы.

ДТО привела к развитию рекристаллизационных процессов и измельчению исходной литой структуры (Рис. 1в, г). В состоянии 2 размер рекристаллизованных  $\gamma$  зерен составил 2-50 мкм. В микроструктуре также присутствовали отдельные нерекристаллизованные области размером до 100 мкм. Около 20 об.% в микроструктуре занимала первичная  $\gamma'$ -фаза, нерастворившаяся при температуре деформации. Дисперсная вторичная  $\gamma'$ -фаза выделилась в процессе охлаждения после ДТО и последующего старения, ее средний размер составил около 0,2 мкм. В микроструктуре присутствовали также карбиды и ТПУ-фазы. После ДТО и

старения объемная доля карбидов и ТПУ-фаз несколько увеличилась и составила около 3,4%.

При испытаниях на сжатие напряжение течения с повышением температуры снижалось. При всех температурах испытания оно слабо менялось от величины деформации, что указывает на высокую стабильность микроструктуры сплава. Значения предела текучести на сжатие нового сплава при 1000°C оказались значительно выше, а при 1100-1200°C - сравнимы с пределом текучести сплавов типа ВКНА на основе  $\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>Al)-фазы (Табл. 1).

В таблице 2 представлены результаты испытаний на растяжение в состояниях 1 и 2. Измельчение структуры в результате ДТО привело к существенному росту прочности и пластичности сплава при T=20-750°C. При 850°C прочностные свойства в состоянии 2 оказались ниже, чем в состоянии 1, что может быть объяснено развитием разупрочняющего проскальзывания по границам  $\gamma$  зерен. Следует отметить, что хотя сплав проектировался как штамповый материал и в нем присутствуют неблагоприятные ТПУ-фазы, свойства сплава при растяжении оказались сравнимы со свойствами некоторых дисковых никелевых сплавов.

**Таблица 1.** Температурная зависимость предела текучести ( $\sigma_{0.2}$ ) исследуемого сплава в состоянии 1 в сравнении с другими жаропрочными сплавами.

Сплав	Температура испытания, °C			
	1000	1100	1150	1200
Сплав Ni-14(Al, Ta)-30,7(Co, Cr, W, Hf)	705	360	234	140
ВКНА-4 [4]	290	215	-	115
ВКНА-1В [4]	430	350	-	185
ВКНА-1ВУ [4]	575	430	-	145
ВКНА-4У [4]	430	370	-	150
ВКНА-25 [4]	510	370	-	170

**Таблица 2.** Механические свойства сплава при растяжении (состояние 1 / состояние 2).

T, °C	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
20	945 / 1003	1048 / 1534	4,1 / 14
650	909 / 1013	1044 / 1240	2,7 / 6,6
750	899 / 1004	1015 / 1102	1,9 / 3,0
850	850 / 700	874 / 787	1,9 / 2,0

### Заключение

Разработан новый никелевый сплав Ni-14(Al, Ta)-30,7(Co, Cr, W, Hf) с высоким содержанием  $\gamma'$ -фазы и высокой температурой полного растворения  $\gamma'$ -фазы. Новый сплав показал значительно более высокие значения предела текучести при температурах 1000-1200°C в сравнении с обычными никелевыми сплавами и может быть использован для изготовления штампового инструмента и роликов для раскатного стана для формообразования в изотермических условиях наиболее жаропрочных никелевых сплавов. Несмотря на присутствие небольшой объемной доли ТПУ-фаз новый сплав показал также довольно высокие свойства при растяжении в интервале температур 20-850°C.

### Литература

1. Sh.Kh. Mukhtarov, V.M. Imayev, A.V. Logunov, Yu.N. Shmotin, A.M. Mikhailov, R.A. Gaisin, R.V. Shakhov, A.A. Ganeev, R.M. Imayev // Mater. Sci. & Technol. 2019. V. 35. P. 1605-1613.
2. K. Sahithya, I. Balasundar, P. Pant, T. Raghu // J. Alloys Compd. 2020. V. 821. 153455.
3. А.А. Ганеев, В.А. Валитов, Ф.З. Утяшев, В.М. Имаев // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120(4). С. 442-448.
4. Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, О.А. Базылева // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2011. №SP2. С. 13-19.

# ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЫ МЕДЬ-АЛЮМИНИЙ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

П.В. Полякова<sup>1</sup>, Ю.А. Баимова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Башкирский государственный университет, Уфа

<sup>2</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

polina.polyakowa@yandex.ru

**Аннотация.** Одним из важных направлений исследований в последние годы являются *in-situ*-композиты. Одним из таких выделяющихся соединений являются композиты, полученные на основе алюминия и меди. В данной работе исследовано влияние гидростатического сжатия на формирование *in-situ* композита на основе простого слоистого композита Cu-Al. Предложенная модель является упрощением сценария, экспериментально наблюдаемого при обработке слоистых образцов кручением под давлением. Обнаружено, что дополнительные сдвиговые компоненты напряжения значительно облегчают диффузионный процесс на границе. Наилучшее перемешивание атомов Al и Cu было достигнуто после отжига при 450 °С.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 18-12-00440.

## Введение

Композиты, полученные на основе алюминия (Al) и меди (Cu) в последнее время все чаще привлекают внимание исследователей, поскольку подобные материалы имеют широкую перспективу применения в авиастроении, автомобилестроении и других отраслях промышленности. Механические свойства подобных систем в значительной степени зависят от формирования прочных интерметаллидных фаз, что заметно уже на стадии обработки. Получение подобных *in-situ* композитов можно наблюдать при кручении под высоким давлением (КГД) с последующим отжигом [1-4]. Интенсивная пластическая деформация приводит к уменьшению зерна до наноразмеров, ускоряет диффузию, влияет на формирование интерметаллидных фаз. Было показано, что такие упрочняющие интерметаллидные фазы, как AlCu, Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> и Al<sub>2</sub>Cu, могут быть получены после КГД обработки с последующим отжигом [1-3]. Однако, не все эксперименты позволяют детально рассмотреть особенности структурных и фазовых превращений *in-situ* композитов, именно поэтому исследователи все чаще обращаются к различным методам моделирования. Метод молекулярной динамики – мощный инструмент, позволяющий проанализировать различные структуры на атомистическом уровне, при этом детально изучить различные структурные и фазовые превращения, в частности, проследить за движением атомов в системе при деформации или отжиге.

В данной работе рассматривается перемешивание атомов между слоями алюминия и меди, которое происходит в результате деформации сжатия вместе с деформацией сдвига, что является аналогом кручения под высоким давлением. В качестве дополнительной обработки, которая может привести к формированию интерметаллидных фаз использован отжиг. Исследование проводилось методом молекулярной динамики с использованием реалистичного межатомного EAM потенциала.

## Детали моделирования

На рис. 1 представлена исходная структура, которая представляет собой два совершенных кристалла Al и Cu, расположенные на расстоянии  $a = (a_{Al} + a_{Cu})/2$ , где  $a_{Al} = 4,05 \text{ \AA}$  и  $a_{Cu} = 3,615 \text{ \AA}$  параметры решетки. Размеры кристаллов выбраны таким образом, чтобы деформации, приложенные к ним, свести к минимуму, а также обеспечить периодические граничные условия и равновесие композита. Для кристалла Cu  $L_x = 55a_{Cu}$ ,  $L_y \approx 100a_{Cu}$  и  $L_z = 8a_{Cu}$ ; для кристалла Al  $L_x = 49a_{Al}$ ,  $L_y \approx 100a_{Al}$  и  $L_z = 7a_{Al}$ . Периодические граничные условия применяются во всех направлениях.

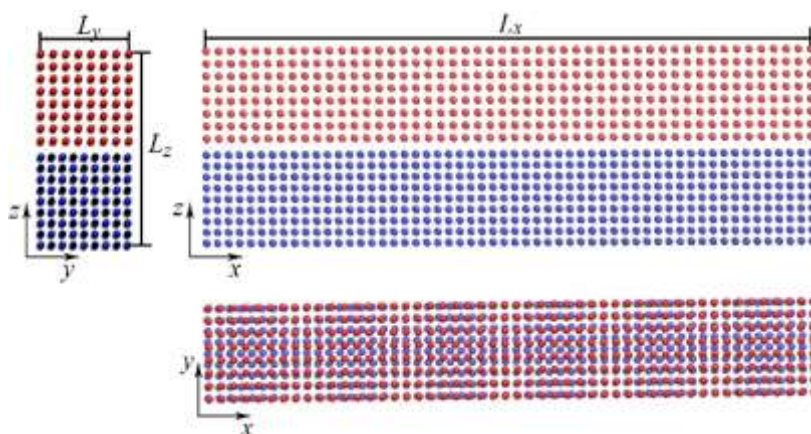


Рис.1. Исходная структура композита Cu-Al

Моделирование проводилось с помощью программного пакета LAMMPS. Для описания взаимодействия между атомами был выбран межатомный потенциал EAM (embedded atom method) [5]. С помощью термостата Носе-Хувера в системе поддерживалась постоянная температура 300 К. Сначала была проведена релаксация системы до достижения минимума потенциальной энергии. Для изучения влияния деформаций на формирование композита, к структуре было приложено сжимающее давление вдоль оси  $z$  в сочетании с деформацией сдвига  $\sigma_{xy}$  при различных скоростях деформации:  $\dot{\epsilon} = 0,0001$ ;  $0,0005$ ;  $0,001$ . В результате анализа было обнаружено, что наиболее заметные изменения в структуре достигаются при скорости деформации  $0,001 \text{ пс}^{-1}$ . Кривые давление-деформация практически совпадают для  $\dot{\epsilon} = 0,001 \text{ пс}^{-1}$  и  $\dot{\epsilon} = 0,0005 \text{ пс}^{-1}$ , а значит при данных скоростях деформации диффузия атомов невозможна, именно поэтому дальше рассматривалась лишь скорость  $0,0001 \text{ пс}^{-1}$  [6]. После деформирования был проведен отжиг при  $300^\circ\text{C}$  и  $450^\circ\text{C}$ , благодаря чему скорость фазовых превращений в данном композите увеличилась.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены изображения структуры в проекции на плоскость  $xz$  в начальный момент времени, после приложения давления в сочетании со сдвигом, приложенным по оси  $z$  и после отжига. Показаны только атомы меди и поскольку применяются периодические граничные условия, нижняя граница Cu показана над кристаллом Al.

Как видно из рисунка, после одноосного сжатия всего несколько атомов Cu проникают вглубь кристалла Al даже при  $\epsilon_{zz} = 0,01$  и  $\sigma_{zz} = 10$  ГПа. Из распределения напряжений внутри структуры обнаружено, что дополнительное напряжение сдвига позволяет более равномерно деформировать структуру. Сравнение двух методов – со сдвигом и без – показывает, что при простом сдавливании атомы меди и алюминия с трудом проникают в решетки друг другу, в то время как дополнительный сдвиг приводит к ускорению процесса диффузии, аналогично тому, как это наблюдают в экспериментах. Показано, что после обработки давлением со сдвигом перемешивание атомов происходит на расстоянии порядка 1-2 нм.

После деформации был проведен отжиг при двух температурах, аналогично экспериментам, представленным в [1-3]. Из рис. 2 видно, что атомы меди в процессе отжига проникают еще глубже в кристалл Al, уже на расстояние 3-5 нм. Также видно, что наилучшее перемешивание достигается после отжига при  $450^\circ\text{C}$ , чем при  $300^\circ\text{C}$ .

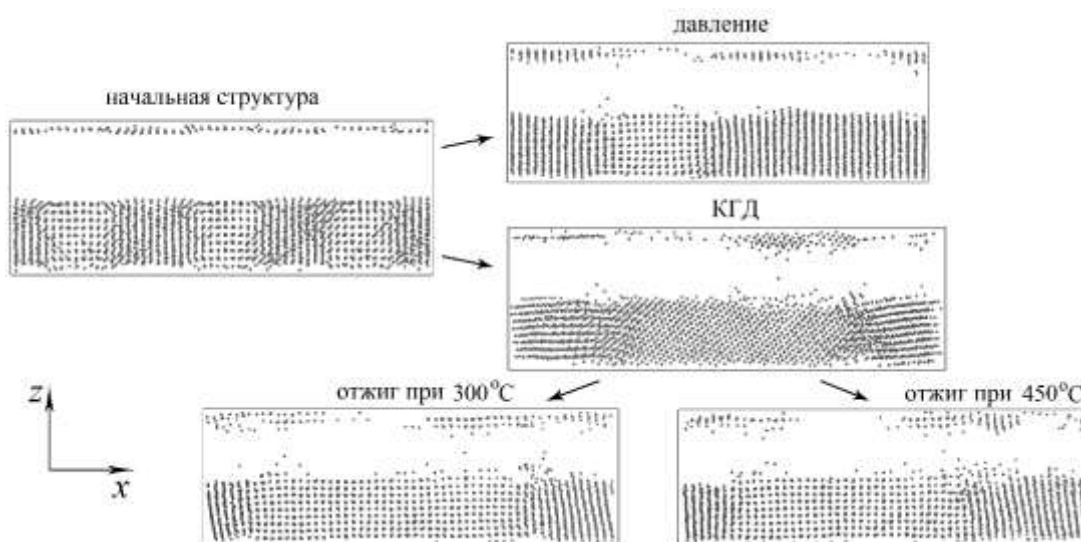


Рис. 3. Структура в проекции на плоскость  $xz$ . Показаны только атомы меди

### Заключение

Молекулярно-динамическое моделирование позволило на атомистическом уровне исследовать перемешивание атомов Cu и Al из двух первоначально разделенных кристаллов в результате сильной пластической деформации. Предложенная модель является упрощением сценария, экспериментально наблюдаемого ранее [1-4]. Однако даже такая простая модель позволяет понять механизмы, лежащие в основе формирования данного композита. Были рассмотрены две основные схемы: одноосное сжатие и сжатие в сочетании с деформацией сдвига. Можно отметить, что дополнительные сдвиговые компоненты напряжения значительно облегчают диффузионный процесс. Наилучшее перемешивание атомов Al и Cu было достигнуто после отжига при 450°C. Проведенная работа позволила выявить ряд вопросов, связанных с образованием композита Cu-Al, а именно влияние граничных условий; влияние размера кристалла, и требуемая комбинация значений сдвига и деформации сжатия, которые могут быть изучены в дальнейших работах.

### Литература

1. V.N. Danilenko, G.F. Korznikova, A.P. Zhilyaev, S.N. Sergeev, G.R. Khalikova, R.Kh. Khisamov, K.S. Nazarov, L.U. Kiekkuzhina, R.R. Mulyukov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. №. 447. С. 012 - 021.
2. G.F. Korznikova, R.R. Mulyukov, A.M. Zhilyaev, V.N. Danilenko, R.Kh. Khisamov, K.S. Nazarov, S.N. Sergeyev, G.R. Khalikova, R.R. Kabirov// AIP Conference Proceedings. 2018. № 2053. С. 030-028.
3. V.N. Danilenko, S.N. Sergeev, J.A. Baimova, G.F. Korznikova, K.S. Nazarov, R. Kh. Khisamov, A.M. Glezer, R.R. Mulyukov // Materials Letters. 2019. № 236. С. 51-55.
4. R.R. Mulyukov, A.A. Nazarov, R.M. Imayev // Letters on Materials. 2018. №.8. С. 510-516.
5. J. Cai and Y. Y. Ye // Physical Review B. 1996. №. 54 С. 8398–8410.
6. P.V. Polyakova, K. S. Nazarov, R. Kh. Khisamov, J. A. Baimova // Journal of Physics: Conference Series. 2020. № 1435 012065



# ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДЕФОРМАЦИОННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА СДЖС-15

**Р.В. Шахов<sup>1</sup>, К.Ш. Мухтарова<sup>2</sup>, А.А. Ганеев<sup>1</sup>, Ш.Х. Мухтаров<sup>1</sup>, В.М. Имаев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа*  
shakhov-rv@yandex.ru

**Аннотация.** Жаропрочный дисковый никелевый сплав СДЖС-15 в исходном мелкозернистом состоянии подвергали термической обработке, включавшей в себя обработку на твердый раствор в интервале температур  $(T_s-60)-(T_s-20)$  (где  $T_s$  – температура полного растворения  $\gamma'$ -фазы), последующее охлаждение на воздухе и старение. Установлено, что обработка на твердый раствор при  $(T_s-60)-(T_s-50)$  с последующим старением позволяет сохранить относительно мелкий размер  $\gamma$ -зерен и выделить большую часть  $\gamma'$ -фазы в виде вторичных частиц со средним размером 0,12 мкм. Полученное после такой термической обработки состояние сплава показало высокий уровень механических свойств в сравнении с другими дисковыми никелевыми сплавами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-19-00594.

## Введение

Повышение энергоэффективности современных газотурбинных двигателей и аналогичных наземных энергетических установок требует разработки новых жаропрочных сплавов с повышенными характеристиками прочности и жаропрочности. В частности, всё более высокие требования предъявляются к никелевым сплавам, из которых изготавливают диски турбин для газотурбинных двигателей. Для этого разрабатывают новые высоколегированные дисковые сплавы, такие как ВЖ175, ВЖ178, СДЖС-15, с высокой температурой полного растворения  $\gamma'$ -фазы. Помимо повышенной прочности и жаропрочности при разработке нового сплава нужно учитывать возможность варьирования микроструктурным состоянием сплава, поскольку диски, работающие в условиях одновременного действия растягивающих, термоциклических и циклических нагрузок [1-2], испытывают механические воздействия, меняющиеся в радиальном направлении дисков.

Настоящая работа посвящена сплаву СДЖС-15, содержащему повышенное количество  $\gamma'$ -образующих элементов (Al, Ti, Nb, Ta) и элементов, обеспечивающих твердорастворное упрочнение матричной фазы (Cr, Co, W, Mo, Re). Исследования, выполненные ранее [3], показали, что новый сплав характеризуется сбалансированным легированием, не приводящим к образованию неблагоприятных интерметаллидных фаз. В мелкозернистом состоянии сплав показал превосходные свойства в сравнении с известными дисковыми никелевыми сплавами [3]. Между тем для достижения оптимальных эксплуатационных свойств важно подобрать условия обработки на твердый раствор, которые бы позволили выявить потенциал дисперсионного упрочнения этого сплава. В данной работе в качестве исходного материала был взят сплав СДЖС-15 в мелкозернистом состоянии, которое подвергали обработке на твердый раствор и старению. Изучали микроструктуру и механические свойства полученных состояний сплава.

## Материал и методика эксперимента

Номинальный 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. %). Отношение  $[Ti+Nb+Ta]/Al$  (в ат.%) составляет 0,86, что указывает на значительное твердорастворное упрочнение  $\gamma'$ -фазы. Температура полного растворения  $\gamma'$ -фазы (температура сольвуса) для данного сплава ранее была определена в работе [3] и составила  $T_s=1220\pm 5^\circ\text{C}$ . В качестве исходного материала была взята штамповка с примерным размером  $\varnothing 100$  мм  $\times$  15 мм с мелкозернистой структурой, полученная с помощью предварительного длительного отжига вблизи температуры сольвуса

и многоступенчатой горячей деформации с промежуточными рекристаллизационными отжигами [3]. Последующая термическая обработка включала в себя обработку на твердый раствор при  $T=1160-1200^{\circ}\text{C}$  ( $\tau=1$  ч.) с охлаждением на воздухе со скоростью около  $15^{\circ}\text{C}/\text{сек}$  и двухступенчатое старение (при  $T=860$  и  $750^{\circ}\text{C}$ ). Микроструктуру изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопах Tescan Vega 3SBH и Mira-3. EBSD анализ был выполнен с шагом сканирования  $0,5$  мкм с помощью программы HKL Channel 5.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена микроструктура сплава в исходном состоянии (в штамповке). По ориентационной EBSD-карте видно, что она состоит в основном из мелких рекристаллизованных  $\gamma$ -зерен с размером  $10-15$  мкм и отдельных крупных зерен размером  $30-100$  мкм (рис. 1а). Около 80% границ были высокоугловыми, малоугловые границы наблюдались только в крупных зернах. На границах  $\gamma$ -зерен присутствовали крупные (первичные) выделения  $\gamma'$ -фазы с размером  $3-10$  мкм, занимающие около 15 об.%, не растворившиеся при температуре штамповки (рис. 1б). Средний размер частиц вторичной  $\gamma'$ -фазы в матрице составил около  $0,2$  мкм. Вторичные выделения  $\gamma'$ -фазы образовались при охлаждении от температуры штамповки и когерентно связаны с матрицей. В сплаве присутствовали также карбиды, их объемная доля составила 1,3%. Образования неблагоприятных интерметаллидных фаз не наблюдалось. После обработки на твердый раствор и старения размер  $\gamma$ -зерен увеличился из-за развития статической рекристаллизации и растворения  $\gamma'$ -фазы, сдерживающей рост  $\gamma$ -зерен. На рис. 2, в качестве примера, показана микроструктура сплава после горячей штамповки, обработки на твердый раствор при  $T=1160^{\circ}\text{C}$  и старения.

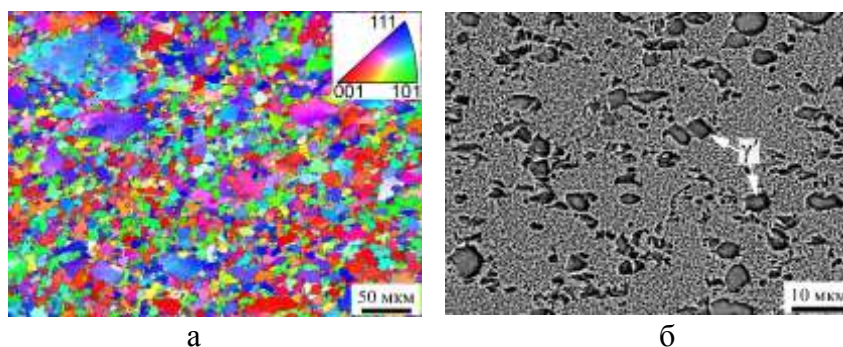


Рис. 1. Микроструктура экспериментального никелевого сплава СДЖС-15 после горячей штамповки: (а) EBSD-карта; (б) BSE-изображение, стрелки указывают на первичную  $\gamma'$ -фазу

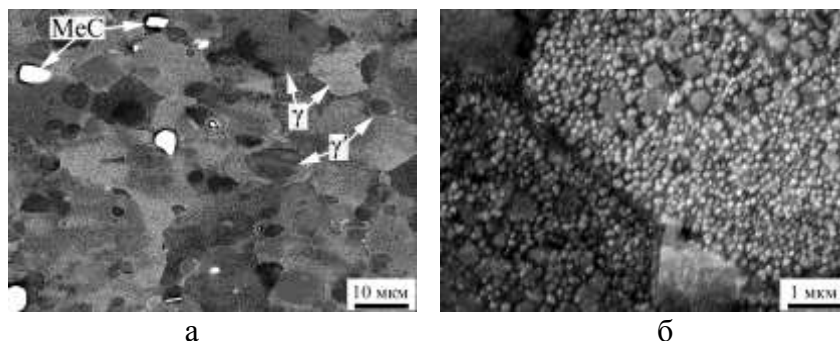


Рис. 2. Микроструктура сплава СДЖС-15 после горячей штамповки, обработки на твердый раствор при  $1160^{\circ}\text{C}$  и старения: (а) BSE-изображение, стрелки указывают на  $\gamma$ -зерна, первичную  $\gamma'$ -фазу и карбид; (б) SE-изображение вторичной  $\gamma'$ -фазы

С увеличением температуры обработки на твердый раствор от  $1160-1170$  до  $1200^{\circ}\text{C}$  средний размер  $\gamma$ -зерен увеличился от  $14-16$  до  $60$  мкм, объемная доля первичной  $\gamma'$ -фазы

при этом уменьшилась от 15 (для 1160°C) до 4,5% (для 1200°C), средний размер вторичной  $\gamma'$ -фазы составил 0,1-0,13 мкм и оказался мельче, чем в исходном состоянии. Объемная доля карбидов после термической обработки существенно не изменилась.

В таблице 1 представлены механические свойства сплава после горячей штамповки, обработки на твердый раствор при 1160°C и старения в сравнении со свойствами других дисковых никелевых сплавов. Свойства СДЖС-15 оказались сравнимы или выше свойств других сплавов (за исключением пластичности при 750°C).

Таблица 2. Механические свойства сплава СДЖС-15 в сравнении со свойствами других никелевых сплавов, применяемых в качестве материала дисков ГТД ( $\tau$ , ч. /  $\delta$ , % – время и удлинение до разрушения при длительных испытаниях)

Сплав	Условия испытания	$\sigma_B / \sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	$\tau$ , ч. / $\delta$ , %
СДЖС-15	Растяжение: 20°C	1742 / 1176	17	17	-
	750°C	1230 / 1112	5,2	6	-
	Длительная прочность: 750°C, 800 МПа, 850°C, 450 МПа,	- -	- -	- -	57,2 ч. / 5,9% 10,5 ч. / 27%
TMW-4 [4]	Растяжение: 20°C	1700 / 1210	9	-	-
	750°C	1140 / 950	13	-	-
LSHR [5,6]	Растяжение: 20°C	1700 / 1210	>15	-	-
	760°C	1151 / 969	16	22	-

### Заключение

Сплав СДЖС-15 в мелкозернистом состоянии, полученном после горячей штамповки, подвергали обработке на твердый раствор и старению. Установлено, что при обработке на твердый раствор при 1160-1170°C (( $T_s-60$ )-( $T_s-50$ )) удается сохранить мелкий размер  $\gamma$  зерен ( $d=14-16$  мкм) и выделить большую часть  $\gamma'$ -фазы в виде дисперсных частиц со средним размером около 0,12 мкм. Увеличение температуры обработки на твердый раствор ( $T>1170^\circ\text{C}$ ,  $T>T_s-50$ ) приводит к значительному росту размера  $\gamma$ -зерен. Полученные механические свойства сплава после горячей деформации, обработки на твердый раствор при  $T=1160^\circ\text{C}$  с охлаждением на воздухе и старения не уступают или превосходят свойства других никелевых дисковых сплавов (за исключением высокотемпературной пластичности).

### Литература

1. В.А. Скибин, В.И. Солонин, В.А Палкин. Работы ведущих авиадвигателестроительных компаний по созданию перспективных авиационных двигателей. М.: ЦИАМ, 2004. 421 с.
2. А.А. Иноземцев, В.Л. Сандрацкий. Газотурбинные двигатели. Пермь: ОАО «Авиадвигатель», 2006. 1204 с.
3. Sh.Kh. Mukhtarov, V.M. Imayev, A.V. Logunov, Yu.N. Shmotin, A.M. Mikhailov, R.A. Gaisin, R.V. Shakhov, A.A. Ganeev, R.M. Imayev // Materials Science and Technology. 2019. V. 35. P. 1605-1613.
4. Y.F. Gu, C. Cui, H. Harada, T. Fukuda, D. Ping, A. Mitsuhashi, K. Kato, T. Kobayashi, J. Fujioka // Superalloys 2008. 2008. P. 53-61.
5. T.P. Gabb, J. Gayda, I. Telesman, P.T. Kantzos // Nickel base superalloy turbine disk. pat. 6,974,508 US: 148/428; Assignee: US National Aeronautics and Space Administration. – № 10/283,220; filed 29.10.02; publ. 13.12.05.
6. T.P. Gabb, R.A. MacKay, S.L. Draper, C.K. Sudbrack, M.V. Nathal // Glenn Research Center NASA. 2013. P. 1-72.

# АСМ- И СТМ- ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОДНОЦЕПОЧЕЧНЫХ ДНК С ГОМОНУКЛЕОТИДНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬЮ, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ СЕРЕБРА

**И.Т. Амангулова, Т.И. Шарипов**

*Башкирский государственный университет, Уфа*  
amangulovai@mail.ru

**Аннотация.** В данной работе представлены результаты исследований образцов молекул олигонуклеотидов двух типов, состоящих из 12 одинаковых звеньев. Исследования проведены методами сканирующей туннельной (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). На полученных изображениях четко визуализируются объекты сферической формы, некоторые из которых представляют собой отдельные молекулы олигонуклеотидов, а другие - агрегаты, являющиеся скоплениями единичных молекул олигонуклеотидов. С помощью СТМ были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта в различных точках поверхности, и по ним вычислены дифференциальные электрические сопротивления отдельных молекул.

## Введение

Олигонуклеотиды – природные или синтетические олигомерные соединения, состоящие из немногих остатков нуклеотидов (моонуклеотидов), соединённых фосфодиэфирной связью. Олигонуклеотид (от греч. ολίγος — малый, немногий, незначительный и от лат. nucleus — ядро, англ. oligonucleotide)— короткий фрагмент ДНК или РНК, получаемый либо путём химического синтеза, либо расщеплением более длинных полинуклеотидов. В настоящее время принято считать, что олигомерная форма нуклеиновой кислоты может содержать до 20-100 нуклеотидов. Для исследования проводимости кластеров ДНК часто используют сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) [1-2]. Уже первые эксперименты с использованием СТМ показали, что это подходящий инструмент для исследования как одиночных молекул ДНК, так и кластеров молекул в монослойных пленках, однако, выполнение качественных и достоверных экспериментов по измерению переноса заряда через отдельную молекулу с помощью СТМ чрезвычайно затруднительно, а интерпретация полученных результатов оказывается еще более сложной. Большая трудность, которая возникает в таких экспериментах – это подведение контактов к единичной молекуле. Точность таких манипуляций очень важна для переноса заряда, но затруднительна в исполнении.

## Приготовление образца асфальтенов и сканирование на АСМ

Основная идея этого исследования была в том, чтобы синтезировать олигонуклеотиды состоящие только из одного вида нуклеотида, провести серию экспериментов, измерить вольтамперные характеристики и выяснить проводимость. После чего сравнить их между собой и узнать какой тип нуклеотида вносит больший вклад в проводимость всей молекулы. Для этого мы синтезировали олигонуклеотиды с повторяющейся последовательностью, состоящие из 12 одинаковых звеньев аденина  $d(A)_{12}$  и цитозина  $d(C)_{12}$ .

Раствор олигонуклеотидов  $d(C)_{12}$  и  $d(A)_{12}$  в концентрации 5 нг/мкл прогревали при температуре 75-80°C в течение 6-7 мин для денатурации и затем каплю этого раствора объемом 6 мкл наносили на серебряную или слюдяную подложку. Через 30-40 мин капля высыхала полностью.

В СТМ-экспериментах в качестве подложек применяли серебро, термически напыленное в вакууме на поверхность слюды. В АСМ-исследованиях подложкой служила поверхность свежего скола слюды.

Сначала в режиме прерывистого контакта получали АСМ-изображение кластеров ДНК  $d(C)_{12}$  на поверхности слюды. На одном из таких АСМ-изображений (Рис. 1а) четко визуализируются объекты сферической формы, некоторые из которых представляют собой отдельные молекулы олигонуклеотидов, а другие - агрегаты, являющиеся скоплениями

единичных молекул олигонуклеотидов. Эти агрегаты имеют различные размеры как по нормали, так и по латерали, что связано с различием в количестве молекул, входящих в их состав. Скопления молекул кластеров ДНК представляют из себя сферические образования, «глобулы». Для более детального изучения, интересующих участков, выделю необходимые кластеры разных размеров, для определения их параметров (Рис. 1а).

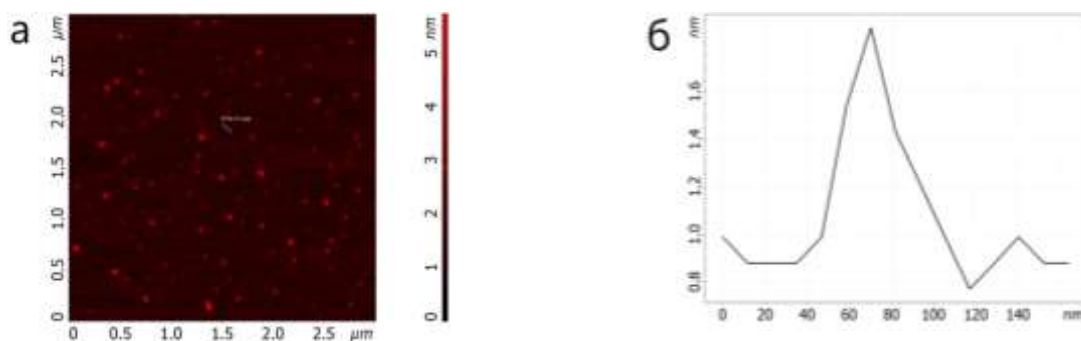


Рис. 1. а) АСМ–изображение поверхности слюды с нанесенными олигонуклеотидами; б) профиль сечения кластера олигонуклеотида, выполненного по линии проведенной на рисунке 1а.

Поскольку наибольший интерес представляли наименьшие из наблюдаемых на АСМ-изображении объектов, которые по нашему мнению являются единичными молекулами, для них получали профиль сечения, по которому определяли геометрические параметры (Рис. 1б). На них наблюдаются как отдельные молекулы олигонуклеотидов размерами около 35-40 нм, так и объединения нескольких молекул – агрегаты различных размеров (около 50- 80 нм). Размеры единичных молекул хорошо согласуется с расчетными данными.

Затем молекулы кластеров ДНК  $d(C)_{12}$  исследовала методом сканирующей туннельной микроскопии, наносив на атомарно ровную поверхность серебра. Проведя сечения по интересующим объектам, по профилям сечений оценили размеры этих объектов, которые оказались равными 21-23нм, что согласуется с общепринятыми размерами отдельных молекул, исследовавшихся с помощью СТМ (Рис. 2б).

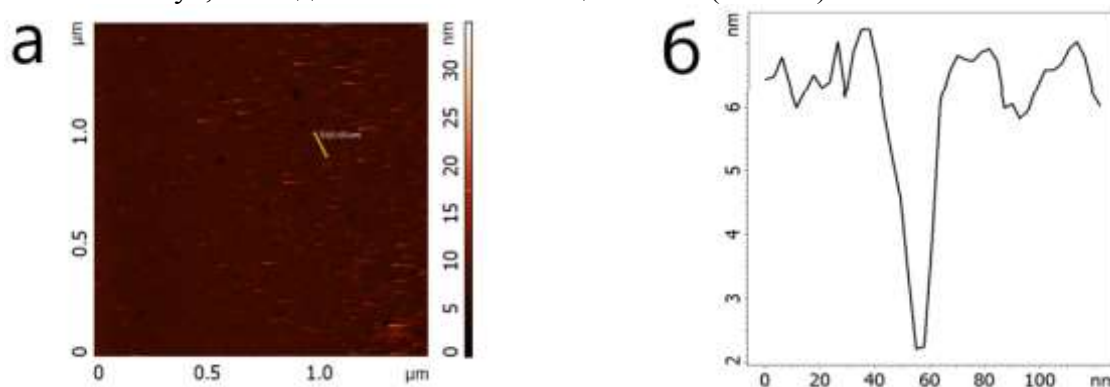


Рис. 2. а) СТМ–изображение поверхности серебра с нанесенными олигонуклеотидами; б) профиль сечения кластера олигонуклеотида, выполненного по линии, проведенной на рис. 2а.

Измерение глубины наших объектов дает результат около 4-5 нм. Указанный этот размер не совсем является истинным, поскольку на СТМ–изображениях олигонуклеотиды представляются темными объектами с малыми латеральными размерами. Объясняется это тем, что они имеют меньшую электропроводность по сравнению с электропроводностью серебра. Проведя сечение по интересующим меня объектам стало ясно, что значения величин по вертикали является косвенными, то есть является ничем иным, как топографическим отображением электрической проводимости в каждой отдельной взятой точке.

После выставления параметров спектроскопии: число точек, длительность измерения, усреднение в точке измерения, и число повторов для всего спектра приступили к снятию ВАХ (Рис. 3)

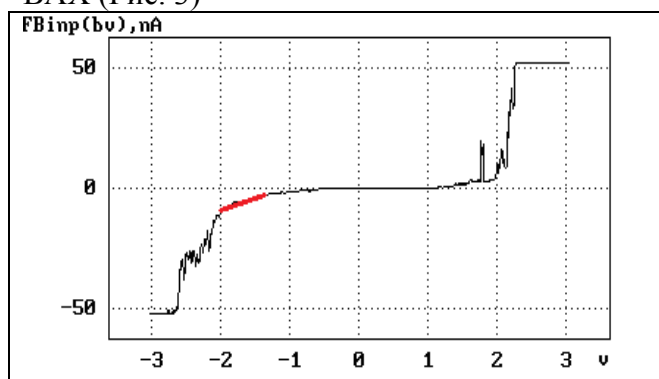


Рис. 3. ВАХ олигонуклеотида d(C)<sub>12</sub>.

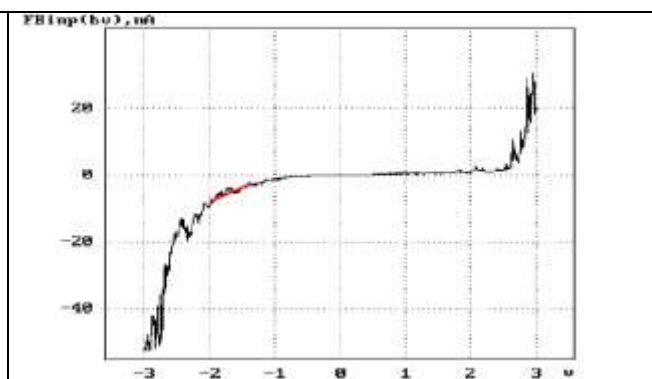


Рис. 4. ВАХ олигонуклеотида d(A)<sub>12</sub>.

Вид кривой зависимости тока от напряжения оказался нелинейным. Кривая ВАХ имеет симметричный вид относительно нулевых значений как тока, так и напряжения в диапазоне напряжений от  $-1.5$  В до  $+1.5$  В. Используя ВАХ, можно вычислить дифференциальное сопротивление олигонуклеотидов. Для этого на ВАХ мы выбрали участок, на котором нет нулевых значений тока и в то же время нет значительных флуктуаций тока. На рисунке 3 он выделен утолщенной красной линией. Вычислили, что дифференциальное электрическое сопротивление отдельной молекулы примерно равно  $R_{\text{диф}}=0.85 \cdot 10^8$  Ом.

В вольтамперной характеристике олигонуклеотида d(A)<sub>12</sub> (Рис. 4) видно, что при прямом напряжении до  $+2$  В туннельный ток близок к нулю. А в диапазоне от  $+2.5$  В до  $+3$  В туннельный ток едва достигает  $29$  нА, что значительно меньше, чем на вольтамперной кривой олигонуклеотида d(C)<sub>12</sub>. Дифференциальное сопротивление также было рассчитано повторно в диапазоне напряжений, на котором нет нулевых значений тока и в то же время нет значительных флуктуаций тока. На рисунке 4 он также выделен утолщенной красной линией. Было подсчитано, что дифференциальное электрическое сопротивление отдельной молекулы приблизительно равно  $R_{\text{диф}}=0.95 \cdot 10^8$  Ом.

### Заключение

В данной работе экспериментальным путем были найдены оптимальные концентрации олигонуклеотидов. Для 12-звенных молекул они составили  $3-5$  нг/мкл. При большей концентрации получается «перегружение» поверхности. Также проводили СТМ-исследование поверхности серебра с иммобилизованными олигонуклеотидными молекулами в режиме постоянного туннельного тока. Помимо получения ряда СТМ-изображений и идентификации на них олигонуклеотидов, были получены вольтамперные кривые одиночных молекул. А по ним произведен расчет дифференциального сопротивления исследуемых олигонуклеотидов.

### Литература

1. T I Sharipov, R R Garafutdinov, I T Amangulova and R Z Bakhtizin. The SPM study of oligonucleotides consisting of repeated nucleotide sequences. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. V. 669. No 1. 2019. 012045 doi:10.1088/1757-899X/699/1/012045
2. Быков В.А., Лазарев М.И., Саунин С.А. Сканирующая зондовая микроскопия для науки и промышленности. // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2008. – № 5. – С. 7 – 14.

# СВЕРХПЛАСТИЧЕСКАЯ ФОРМОВКА ПОЛУСФЕР ИЗ МАГНИЕВОГО СПЛАВА AZ61

Тулупова О.П.<sup>1</sup>, Круглов А.А.<sup>2</sup>, Олимпиева Н.В.<sup>1</sup>, Ганиева В.Р.<sup>1</sup>, Еникеев Ф.У.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

box\_mail\_2011@mail.ru

**Аннотация.** В работе предложена методика расчета реологических параметров, входящих в стандартное степенное соотношение сверхпластичности по результатам тестовых формовок полусфер из листового проката в цилиндрическую матрицу. В методике учитывается значение входного радиуса матрицы. Аналитическая модель процесса разработана, исходя из основных предположений теории тонких оболочек, конечно-элементная модель выполнена с использованием программного комплекса ANSYS10 ED. В отличие от других известных методик, предлагаемая методика позволяет достигнуть точности моделирования с погрешностью меньше 1% не только по продолжительности формовки, но и по толщине оболочки в вершине купола.

## Введение

В последние годы возросший интерес к процессу сверхпластической формовки (СПФ) вызван возможностью получения полых оболочек из труднообрабатываемых сплавов на основе титана, алюминия, магния для применения в аэрокосмической промышленности [1].

Применение компьютерных моделей позволяет заменить механические эксперименты вычислительными, что ведет к сокращению временных и материальных затрат. Кроме того, проведение вычислительного эксперимента на базе компьютерной модели позволяет визуализировать процесс формообразования. Однако, для построения такой модели необходимо знать значения реологических параметров (постоянных материала)  $K$  и  $m$ , входящих в определяющие соотношения (ОС). Так в стандартное степенное соотношение сверхпластичности (СП) входят реологические параметры  $K$  и  $m$  (1).

$$\sigma = K\xi^m, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – напряжение пластического течения материала;  $\xi$  – скорость деформации.

Использование результатов одноосных испытаний на растяжение для определения реологических параметров обычно приводит к большим расхождениям значений численных расчетов с экспериментальными данными. По этой причине для идентификации ОС используют результаты двухосных испытаний, позволяющие достигнуть приемлемую для инженерных расчетов точность моделирования [2]. В данной работе для определения  $K$  и  $m$  также использовали экспериментальные значения, полученные в результате тестовых формовок полусфер из листового проката в цилиндрическую матрицу, но при этом в расчетах учитывали и входной радиус матрицы (радиус закругления).

В известных методиках определения реологических параметров  $K$  и  $m$  не уделяется внимания зависимости толщины в вершине купола полусферы от времени формообразования, расчеты проводятся только по высоте купола. Поэтому, задача разработки методики определения значений параметров  $K$  и  $m$ , таких что позволят повысить точность компьютерного моделирования не только по высоте, но и по толщине в вершине купола в зависимости от времени формообразования полусферы, является по-прежнему актуальной.

## Методика расчета реологических параметров

Методика для расчета реологических параметров  $K$  и  $m$ , входящих в стандартное степенное соотношение СП (1), состоит из трех этапов и подробно представлена в работе [3]. В настоящей работе апробацию методики проводили с использованием результатов полученных при СПФ полусфер из магниевого сплава AZ61 (Mg–6% Al–1% Zn in wt.%) [4] с начальной толщиной листа  $s_0 = 0,7$  мм и диаметром  $d = 50$  мм в матрицу цилиндрической формы с входным радиусом  $r_0 = 1$  мм. Температура СПФ 400°C. Первый набор

экспериментальных значений был получен в результате формовки полусферы высотой  $H_1=14,94$  мм и толщиной в вершине купола  $s_1=0,2$  мм за время  $t_1=840$  с под действием постоянного давления газа  $p_1=0,8$  МПа. Второй набор экспериментальных значений был получен в результате формовки полусферы высотой  $H_2=15$  мм и толщиной в вершине купола  $s_2=0,21$  мм за время  $t_2=250$  с под действием постоянного давления газа  $p_2=1,2$  МПа

Полученные, согласно **первому этапу** методики, значения реологических параметров  $K_0=166,3$  и  $m_0=0,34$  применяли в построении конечно-элементной модели СПФ полусферы в программном комплексе ANSYS 10ED, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сопоставление данных эксперимента по значениям толщины полусферы в вершине купола ( $s_{Exp}$ ) и времени формовки ( $t_{Exp}$ ) с результатами расчетов в программном комплексе ANSYS. В расчетах учитывалось значение входного радиуса матрицы ( $s_{Ans}$ ,  $t_{Ans}$ )

Давление, МПа	Высота купола, мм	Толщина в вершине купола, мм			Время формовки купола, с		
		$s_{Exp}$	$s_{Ans}$	$\Delta$ , %	$t_{Exp}$	$t_{Ans}$	$\Delta$ , %
0,8	14,94	0,2	0,2	~0,1	840	934,03	~11,2
1,2	15	0,21	0,21	~0,1	250	250,12	~0,4

На **втором этапе методики**, принимая во внимание работу [5], для последующего увеличения точности была поставлена задача с помощью подбора значений реологических параметров  $m$  и  $K$ , достичь сходимости по значению времени формовки полусферы и по толщине в вершине купола, хотя бы для одного из двух наборов экспериментальных значений. Для осуществления дальнейших расчетов был определен экспериментальный набор значений ( $i=1$ ), который был получен в результате СПФ полусферы при значении параметра постоянного давления газа  $p_1=0,8$  МПа. При корректировке значения  $m$  расчет в ANSYS привел к следующему результату:  $s_{Ans} \approx s_{Exp} = 0,2$  мм, где  $s_{Ans}$  – рассчитанное в программном комплексе ANSYS значение толщины в вершине купола, а  $s_{Exp}$  – соответствующее экспериментальное значение. В таблице 2 представлены результаты счета в ANSYS конечно-элементной модели СПФ полусферы до высоты  $H_1=14,94$  мм при значении постоянного давления  $p_1=0,8$  МПа.

Таблица 2. Результаты численных расчетов в программном комплексе ANSYS для заданных значений реологического параметра  $m$  из диапазона, содержащего начальное значение  $m_0=0,34$ .

$m$	0,32	0,335	0,34	0,35	0,36	0,4
$s_{ANS}$ , мм	0,210	0,213	0,216	0,219	0,222	0,246

В результате применения линейной интерполяции к подобранным значениям из таблицы 2 получено значение параметра  $m^*=0,32$ . В результате моделирования получили результаты толщины в вершине купола и времени формовки, которые сопоставлены с экспериментальными значениями из выбранного набора в таблице 3.

Таблица 3. Сопоставление результатов счета в ANSYS с экспериментальными значениями из набора  $i=1$

$m^*$	$s_{Ans}$ , мм	$s_{Exp}$ , мм	$t_{Ans}$ , с	$t_{Exp}$ , с
0,32	0,21	0,21	875,28	840



Как видно из таблицы 3, на втором этапе расчетов было достигнуто согласие рассчитанного по методике значения толщины в вершине купола полусферы с соответствующим ему экспериментальным значением, однако в то же время имеет место расхождение по времени формовки полусферы. Для достижения согласия по значению времени СПФ полусферы с соответствующим экспериментальным значением, был разработан третий этап методики.

На **третьем этапе** методики значение реологического параметра  $K$  корректировали, для совпадения времени формовки, рассчитанного по методике, и значения времени из того набора экспериментальных значений, который был выбран на втором этапе ( $i=1$ ). В соответствии с методикой скорректированное значение параметра  $K^*=148,256$  МПа·с <sup>$m$</sup> . В таблице 4 представлены значения результатов расчетов при  $m^*=0,32$  и  $K^*=148,256$  МПа·с <sup>$m$</sup> .

Таблица 4. Сравнение результатов конечно–элементного моделирования со значениями, которые были получены в результате эксперимента [4]

Давление, МПа	Толщина в вершине купола, мм			Время формовки купола, с		
	$s_{Exp}$	$s_{Ans}$	$\Delta, \%$	$t_{Exp}$	$t_{Ans}$	$\Delta, \%$
0,8	0,2	0,2	$\approx 0,1$	840	839,61	$\approx 0,4$
1,2	0,21	0,184	$\approx 12$	250	246,87	$\approx 1,3$

### Заключение

Применение в построении компьютерной модели, реологических параметров  $K$  и  $m$ , входящих в стандартную модель СП и определенных согласно представленной методике, учитывающей входной радиус матрицы, позволяет построить адекватную модель СПФ полусферы. Расхождение расчетных значений времени формовки и толщины в вершине купола от соответствующих экспериментальных значений не превышает 1%.

### Литература

1. Huang J. C., Chuang T.H. Progress on superplasticity and superplastic forming in Taiwan during 1987-1997. Review. Materials Chemistry and Physics. 1999. No. 57. P. 195-206.
2. Aksenov S.A., Chumachenko E.N., Kolesnikov A.V., Osipov S.A. Determination of optimal gas forming conditions from free bulging tests at constant pressure. Journal of Materials Processing Technology. 2015. P. 158–164.
3. Ганиева В.Р., Тулупова О.П., Круглов А.А., Еникеев Ф.У. Новая методика идентификации определяющих соотношений по результатам технологических экспериментов // Письма о материалах. 2017. Т. 7. № 1. С. 68-71.
4. Chung S.W., Higashi K., Kim W.J. Superplastic gas pressure forming of fine-grained AZ61 magnesium alloy sheet. Materials Science and Engineering: A. 2004. Vol. 372. P. 15-20.
5. Cornfield G.G., Johnson R.H. The Forming of Superplastic Sheet Materials. Int. J. Mech. Sci. 1970. V.12. No 6. P.479–490.

# СИНТЕЗ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ НЕКОТОРЫХ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Х.М. Саидов, Н.К. Мухамадиев

*Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан*  
xmsaidov@gmail.com

**Аннотация.** В работе синтезированы нанокompозитные материалы на основе смеси нитратов Ni(II), Zr(IV), Mg(II) и Al(OH)<sub>3</sub> с глицином методом самовоспламеняющийся. Синтезированные нанокompозиты состава  $x\text{NiO}/y\text{ZrO}_2/z\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2, \text{MgO})$  характеризуются высоким удельным объемом ( $0,80\pm 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и средним размером ( $1,85\pm 0,05 \text{ нм}$ ) пор, относительной удельной поверхности ( $180\pm 8 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и большой емкостью монослоя ( $3,17\pm 0,24 \text{ моль}/\text{кг}$ ). В изотермах абсорбции паров бензола наблюдается петля гистерезиса, а в случае гексана не наблюдается. Полученные нанокompозиты могут быть использованы в качестве селективного катализатора для конверсии метана в поточном реакторе.

**Ключевые слова:** нанокompозит, самовоспламеняющийся, объем пор, монослой, катализатор, конверсия, метан.

## Введение

Большинство химических реакций протекают с участием катализаторов. Применение нанокатализаторов приводит к повышению избирательности, селективности и производительности из-за размерного эффекта [1]. В связи с этим разработка нанокатализаторов и нанокompозитов является актуальной задачей с точки зрения химической переработки природных источников углеводородного сырья. В связи с этим исследователи занимаются разработкой различных нанокатализаторов и их модификацией для переработки природного газа [2].

Целью настоящей работы является синтез нанокатализаторов на основе оксидов некоторых d-элементов и исследование фазового состава, геометрических и сорбционных характеристик.

## Материалы и методы исследования

Для приготовления катализаторов использовали Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (чистый, реахим), ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (чистый, реахим), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (чистый, реахим), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (чистый, реахим), TiO<sub>2</sub> (чистый, реахим).

Структура катализаторов изучена порошковой рентгенографией на приборе Panalytical Empyrean (XRD), геометрические характеристики SEM EVO MA 10 (Carl Zeiss), и изотерма сорбции – на приборе Мак-бен Бахра. Обработку полученных результатов осуществляли графическим и аналитическими способами статистического метода.

## Технология приготовления нанокатализаторов

Согласно технологии (см. рис. 1) нитраты металлов растворяли в воде и к раствору добавляли глицин в мольном соотношении глицин/нитрат=5. Полученный Al(OH)<sub>3</sub> прокаливали при 400<sup>0</sup>С (температуру программировали до 400<sup>0</sup>С со скоростью нагрева 1-2<sup>0</sup>С/мин) в течение 4 часов. Полученный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прибавляли к раствору, смесь перемешивали в течение 60 мин. Избыток воды из смеси отгоняли и смесь нагревали до 80<sup>0</sup>С для получения геля. После этого гель прокаливали при температуре 400<sup>0</sup>С. При этом получаемый гель должен кипеть с образованием пены для того, чтобы образовался самовоспламеняющийся порошок. Полученный порошок при 400<sup>0</sup>С держали в потоке воздуха в течение 3 часов. В результате образовался наноструктурный композит состава NiO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO/ZrO<sub>2</sub>/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3].

## Полученные результаты и их обсуждение

Фазовый состав, установленный методом дифрактометрии, приведен на рис. 2. Из данных фазового анализа композита можно констатировать, что нанокompозиты состоят из оксидов Ni, Zr, Al, (Mg, Ti) (рис. 2,3) [4,5,6].

Определение геометрических характеристик, поверхность и синтезированных наноструктурных композитов показывают, что синтезированные нанокompозиты

характеризуются большим объёмом ( $0,80 \pm 0,05$ ), низким средним размером пор ( $1,85 \pm 0,05$ ) и большой емкостью монослоя ( $3,17 \pm 0,24$ ) (табл.1).

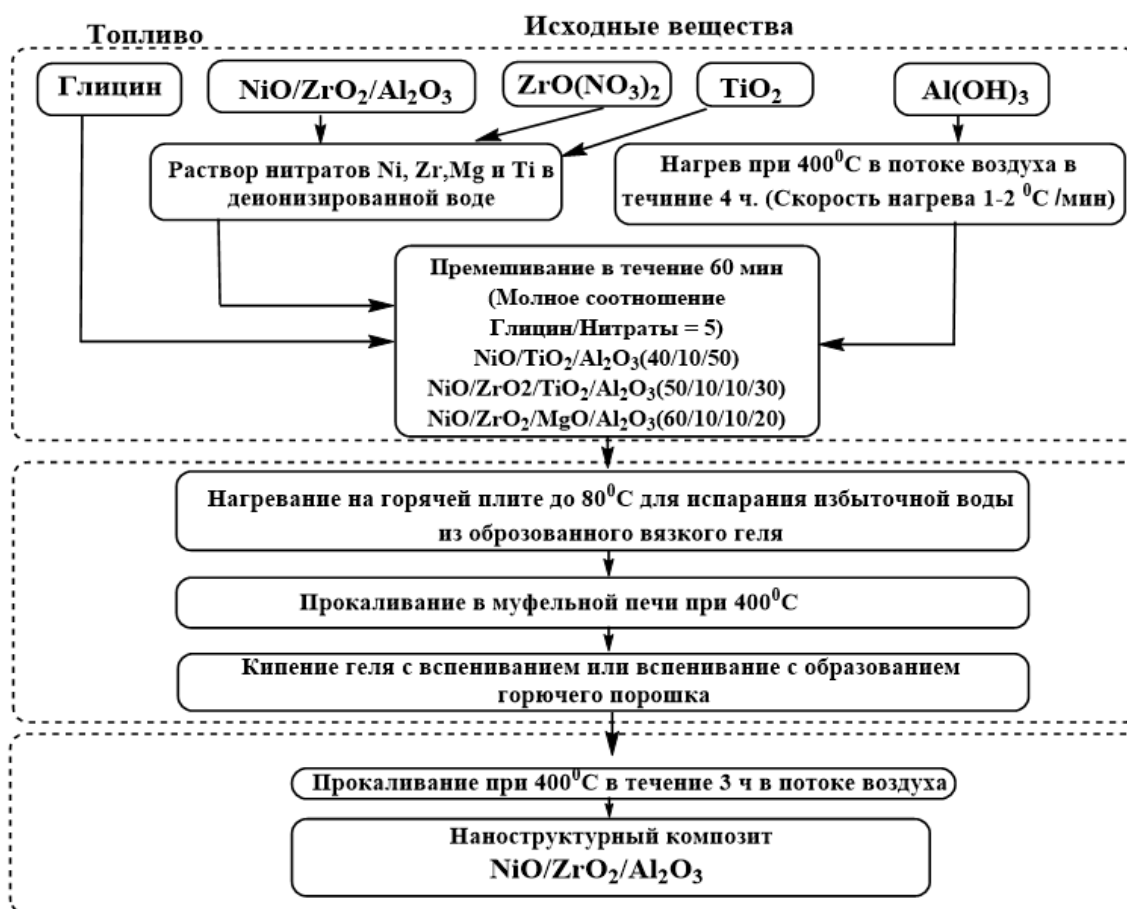


Рис. 1. Технологическая схема приготовления нанокатализаторов

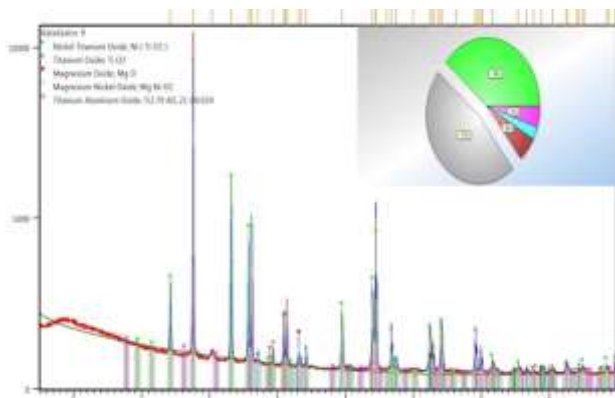


Рис. 2. Рентгеновский спектр композита

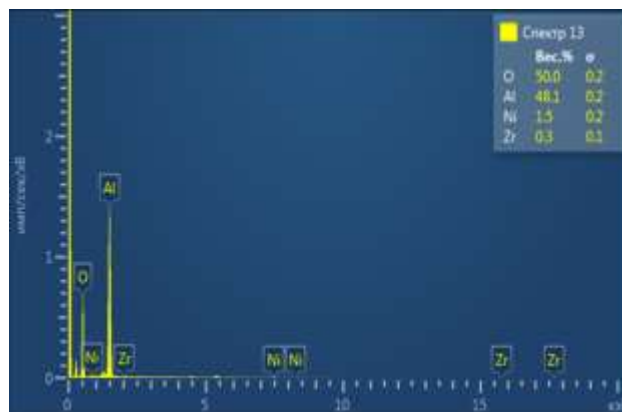


Рис. 3. Элементный анализ катализатора

Таблица 1. Геометрические характеристики синтезированных наноструктурных композитов

Композит	Элементный состав	Объём пор, V, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм	Отн. удельная поверхность (ВЕТ), S, м <sup>2</sup> /г	Ёмкость монослоя, α <sub>м</sub> , мол/кг
K1	Ni, Ti, Al, O	0,81	1,80	182	2,48 ± 0,18
K2	Ni, Zr, Ti, Al, O	0,77	1,87	190	3,34 ± 0,36
K3	Ni, Zr, Mg, Al, O	0,85	1,90	197	3,7 ± 0,42

Изотерма сорбции паров гексана и бензола в композитах (см. рис. 4,5.) также подтверждают выше полученные данные.

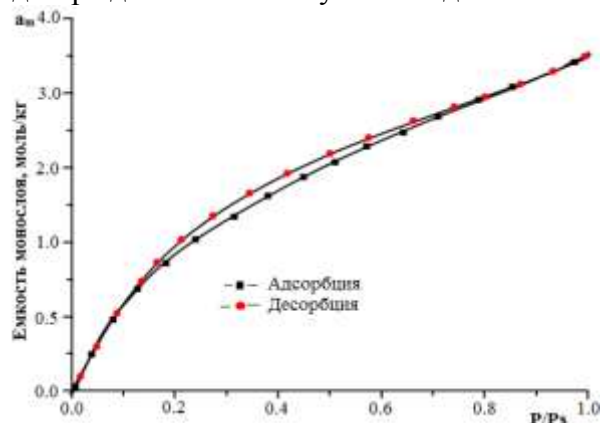


Рис. 4. Изотерма сорбции паров гексана в композитах

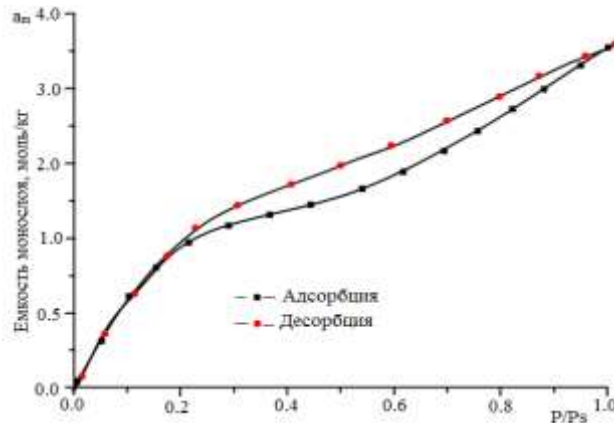


Рис. 5. Изотерма сорбции паров бензола в композитах

На основе полученных результатов и мультиплетной теории Баландина, синтезированные полученные нанокompозиты можно использовать в качестве катализатора для конверсии метана. Реакцию конверсии метана проводили в поточном реакторе. Ход реакции контролировали методом газовой хроматографии.

#### Заключение

Синтезированные нанокompозиты состава  $x\text{NiO}/y\text{ZrO}_2/z\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2, \text{MgO})$  характеризуются высоким объёмом ( $0,80 \pm 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и низким средним размером ( $1,85 \pm 0,05 \text{ нм}$ ) пор, относительной удельной поверхностью ( $180 \pm 8 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и большой емкостью монослоя ( $3,17 \pm 0,24 \text{ моль/кг}$ ). В изотермах при абсорбции паров бензола наблюдается гистерезисная петля, а в случае гексана отсутствует. Полученные нанокompозиты могут быть использованы в качестве селективного катализатора для конверсии метана в поточном реакторе.

#### Литература

1. Зырянова М. М., Бадмаев С. Д., Беляев В. Д., Амосов Ю. И., Снытников П. В., Кириллов В. А., Собянин, В. А. Каталитическая конверсия углеводородного сырья в топливо для энергоустановок //Катализ в промышленности. 2014. №. 3. С. 22-27.
2. Baláz P., Godočíková E., Kril'ová L., Lobotka P., Gock E. Preparation of nanocrystalline materials by high-energy milling //Materials Science and Engineering: A. 2004. V. 386. №. 1-2. P. 442-446.
3. Baneshi J., Haghighi M., Jodeiri N., Abdollahifar M., Ajamein H. Urea–nitrate combustion synthesis of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  doped  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocatalyst used in steam reforming of biomethanol for hydrogen production //Ceramics International. 2014. V. 40. № 9. P. 14177-14184.
4. Саидов Х.М., Мухамадиев Н.К. Синтез нанокатализаторов на основе оксидов некоторых d-элементов//Инновационное развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы. Материалы международной конференции. 2020. С.534
5. Saidov Kh.M., Sayitkulov Sh.M., Mukhamadiev N.K. Synthesis of the catalysts based on oxides of some d-elements. //Uzbek chemical journal 2019 V 93 №. 4. P. 3-9.
6. Saidov Kh.M., Muhamadiyev N.K. Catalyst synthesis based on Ni, Zr oxides and its research //Proceedings of the international conference on integrated innovative development of Zarafshan region achievements, challenges and prospects 2019. V. 800 № 1. P. 274.

# РЕНГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu-Zn, ПОДВЕРГНУТЫХ РКУП И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПРОКАТКЕ

Зайнуллина Л.И., Александров И.В.

*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа*  
ZaynullinaLI@yandex.ru

**Аннотация.** Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) изучена эволюция параметров микроструктуры в результате равноканально-углового прессования (РКУП) и последующей плоской прокатки сплавов системы Cu-Zn с различным содержанием Zn (10 и 30 вес.%) и, в результате, различной энергией дефекта упаковки (ЭДУ).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-33-90109 и финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта 0838-2020-0006 «Фундаментальные исследование новых принципов создания перспективных электромеханических преобразователей энергии с характеристиками выше мирового уровня, с повышенной эффективностью и минимальными удельными показателями, с использованием новых высокоэффективных электротехнических материалов».

## Введение

Метод интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяет формировать в различных металлических материалах объемные ультрамелкозернистые (УМЗ) наноструктурные состояния, характеризующиеся привлекательными конструкционными и функциональными свойствами. Плоская прокатка является методом деформационной обработки, позволяющим продолжить совершенствование микроструктуры данных материалов и придать заготовкам геометрические размеры и форму, необходимые для изготовления различных изделий [1]. Объемные УМЗ наноструктурные сплавы, обладающие меньшей ЭДУ, чем соответствующие чистые металлы, характеризуются еще меньшим размером зерен [2]. Результаты исследований микроструктуры, выполненных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) применительно к подвергнутым РКУП и последующей плоской прокатке сплавам Cu-10 вес.%Zn и Cu-30 вес.%Zn, также свидетельствуют о формировании УМЗ состояний с наноразмерными зернами и нанодвойниками [3]. ЭДУ этих сплавов отличается в 2,5 раза. РСА является мощным инструментом исследования УМЗ наноструктурных металлических материалов, позволяющим оценить целый ряд важных дополнительных параметров, по отношению к тем, что были установлены методом ПЭМ [3]. Целью исследований, результаты которых приведены в настоящей статье, является применение метода РСА для сравнительной аттестации микроструктуры сплавов Cu-10 вес.% Zn и Cu-30 вес.% Zn, подвергнутых РКУП и последующей плоской прокатке.

## Материал и методика исследования

В качестве материала для исследований в данной работе были выбраны сплавы системы Cu-Zn с содержанием 10 и 30 вес.% Zn. Значения ЭДУ этих сплавов составили  $\sim 35$  мДж·м<sup>-2</sup> и  $\sim 14$  мДж·м<sup>-2</sup>, соответственно. Подготовленные образцы сплавов Cu-10 вес.% Zn и Cu-30 вес.% Zn подвергали двум проходам РКУП при T= 150, 300°C, соответственно, в оснастке с углом пересечения каналов  $\varphi=90^\circ$  по маршруту В<sub>с</sub>. Далее полученные заготовки, нагретые до выбранных для соответствующих сплавов температур, многократно пропускали между вращающимися валками прокатного стана до достижения степени обжатия 95%.

РСА проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV при ускоряющем напряжении 40 кВ, токе 40 мА при комнатной температуре. Анод рентгеновской трубки был медным и соответствующая длина характеристического излучения  $K_{\alpha 1} = 0,15406$  нм. Рентгеновская съемка проводилась с продольного сечения заготовок в исходных состояниях и состояниях после РКУП, и с плоскости прокатанных

образцов. Для оценки параметра кристаллической решетки, размера областей когерентного рассеяния (ОКР), упругих микроискажений кристаллической решетки, плотности дислокаций использовали программное обеспечение MAUD [4]. Концентрацию двойников (вероятность обнаружения двойников)  $\beta$  оценивали путем определения смещения центра тяжести дифракционных пиков (111) и (200) на рентгенограммах исследуемого материала относительно исходного состояния [5].

### Результаты исследований и их обсуждение

На Рис. 1 представлен общий вид рентгенограмм исследованных сплавов в различных структурных состояниях. Все рентгенограммы характеризуются набором дифракционных пиков, характерных для однофазных медных сплавов с ГЦК-решеткой. Относительная интенсивность пиков меняется в результате уширения и смещения пиков, обусловленных изменениями в микроструктуре в зависимости от характера деформационной обработки, а также в результате эволюции кристаллографической текстуры, результатам исследования которой будет посвящена отдельная статья.

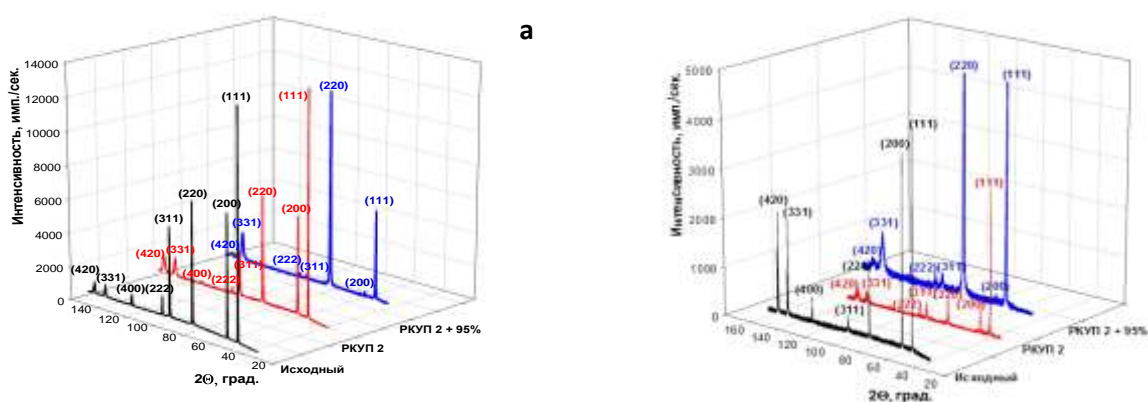


Рис. 1. Общий вид дифрактограмм сплавов Cu-10 вес.% Zn (а) и Cu-30 вес.% Zn (б) в различных структурных состояниях

Анализ рентгенограмм позволил определить с использованием вышеуказанных методик параметры тонкой структуры сплавов в рассмотренных структурных состояниях.

В исходном крупнозернистом состоянии значения параметра решетки сплава Cu-10 вес.% Zn составили  $0.36395 \pm 0.00003$  нм, а в сплаве Cu-30 вес.% Zn –  $0.36770 \pm 0.00008$  нм. Данные значения несколько больше по сравнению с таковым, полученным в [1] для чистой меди ( $0.36150$  нм). Используя линейное приближение можно показать, что данное отличие непосредственно связано с наличием легирующих атомов цинка в решетке меди. Усредненные размеры ОКР составили  $297 \pm 71$  нм и  $77 \pm 20$  нм, соответственно. Упругие микроискажения кристаллической решетки сплавов составили  $0.031\%$  и  $0.003\%$ , соответственно. Плотность дислокаций невелика и равна  $1.42 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$  и  $5.19 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$ . По данным ПЭМ в исходном состоянии средний размер зерна в сплаве Cu-10 вес.% Zn составил  $117 \pm 5$  мкм, а в сплаве Cu-30 вес.% Zn –  $93 \pm 3$  мкм [3]. В исходном состоянии значения вероятности обнаружения двойников  $\beta$  составили  $46.5 \cdot 10^{-4}$  для сплава Cu-10 вес.% Zn и  $121.1 \cdot 10^{-4}$  для сплава Cu-30 вес.% Zn. В результате РКУП значения параметра решетки уменьшились до  $0.36372 \pm 0.00007$  нм и  $0.36762 \pm 0.00019$  нм для сплавов Cu-10 вес.% Zn и Cu-30 вес.% Zn, соответственно. Это может быть связано с размещением части атомов Zn на сформированных в результате ИПД границах зерен, протяженность которых выше в сплаве с меньшей ЭДУ, и уменьшением концентрации атомов Zn в твердом растворе. Размеры ОКР в сплаве Cu-10 вес.% Zn уменьшились до  $180 \pm 53$  нм, а в сплаве Cu-30 вес.% Zn выросли в пределах ошибки до  $110 \pm 55$  нм. Упругие микроискажения кристаллической решетки выросли до  $0.13\%$  и  $0.19\%$ , соответственно, а плотность дислокаций значительно увеличилась и составила  $1.03 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  и  $2.40 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , соответственно. Полученные

результаты РСА не противоречат результатам ПЭМ [3] и значительно их дополняют. В результате РКУП значения  $\beta$  сильно не изменились и оказались равными  $41.5 \cdot 10^{-4}$  и  $122.7 \cdot 10^{-4}$ , соответственно. Таким образом, главный вклад в измельчение микроструктуры оказало измельчение зерен. Последующая после РКУП плоская прокатка привела к некоторому увеличению параметра решетки до  $0.36389 \pm 0.00007$  нм и  $0.36793 \pm 0.00014$  нм, соответственно. Данное наблюдение может быть связано с особенностями формирующихся микроструктур, в которых размеры ОКР значительно уменьшились и стали равными  $45.3 \pm 2.9$  нм и  $33.3 \pm 4.1$  нм, соответственно. Данный результат коррелирует с результатами проведенных ПЭМ исследований, указывающими на измельчение структурных элементов в результате ИПД [2]. Упругие микроискажения кристаллической решетки сплавов по сравнению с состояниями после РКУП слабо уменьшились и составили 0.12% для сплава Cu-10 вес.% Zn и увеличились до 0.25% для сплава Cu-30 вес.% Zn. Плотность дислокаций возросла и составила  $3.56 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  и  $1.03 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ , соответственно. В результате прокатки вероятность обнаружения двойников  $\beta$  в микроструктуре слабо возросла и составила для сплава Cu-10 вес.% Zn значение составило  $45.1 \cdot 10^{-4}$ , для сплава Cu-30 вес.% Zn –  $129.2 \cdot 10^{-4}$ .

Сопоставляя рассчитанные по результатам РСА значения вероятности обнаружения двойников, указывающие на примерно одинаковые значения, с полученными ранее результатами ПЭМ исследований, можно сделать вывод о том, что в процессе ИПД и последующей плоской прокатки процессы двойникования и раздвойникования происходят параллельно. Подобный процесс, заключающийся в преобразовании атомарно-плоских когерентных границ двойников в некогерентные, и далее по мере увеличения приложенного напряжения преобразовании некогерентных границ в высокоугловые границы зерен был ранее обнаружен в результате исследования сплава Cu-Zn, подвергнутого ИПД кручением под высоким давлением [6]. В то же время, в случае сплава Cu-30 вес.% Zn с более низкой ЭДУ вероятность обнаружения двойников в несколько раз выше. Этот результат коррелирует с известными данными о более активных процессах двойникования в процессе деформации в сплавах с пониженной ЭДУ [7].

### Выводы

Таким образом, в результате применения методов РСА получена информация об особенностях микроструктуры сплавов Cu-10 вес.% Zn и Cu-30 вес.% Zn, подвергнутых РКУП и последующей плоской прокатке и обладающих различной ЭДУ.

### Литература

1. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. // Progress in Materials Science. 2000. V. 45. P. 103-189.
2. Y.H. Zhao, Y.T. Zhu, X.Z. Liao, Z. Horita, T.G. Langdon Influence of stacking fault energy on the minimum grain size achieved in severe plastic deformation. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 463. P. 22-26.
3. L.I. Zaynullina, I.V. Alexandrov, W. Wei Microstructure and mechanical properties of nanostructured Cu-Zn alloys by ECAP and rolling. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 672. P. 012067.
4. L. Lutterotti, S. Matthies, H.R. Wenk In: Proceeding of the 12th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12). 1999. V.1. P. 1599.
5. J.B. Cohen, C. Wagner Determination of twin probabilities from the diffraction patterns of Fcc metals and alloys. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 2073–2077.
6. Y. Wang, X. Liao, Y. Zhao, E. Lavernia, S. Ringer, Z. Horita, T. Langdon, Y. Zhu The role of stacking faults and twin boundaries in grain refinement of a Cu–Zn alloy processed by high-pressure torsion // Mat. Sci. and Eng. A. 2010. V. 527. P. 4959 – 4966.
7. Y.H. Zhao, Z. Horita, T.G. Langdon, Y.T. Zhu Evolution of defect structures during cold rolling of ultrafine-grained Cu and Cu–Zn alloys: Influence of stacking fault energy. // Materials Science and Engineering A. 2008. V. 474. P. 342–347.

# СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЗОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ДИОКСИДА ТИТАНА

Ж.Р. Узоков, Н.К. Мухамадиев

Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан.  
u.javlon03@gmail.com

**Аннотация:** Получены образцы мезопористых сорбентов на основе тетраэтоксисилана и диоксида титана в кислой среде с использованием золь-гель технологии. Синтезированные мезопористые сорбенты характеризуются большой удельной поверхностью 700-950 м<sup>2</sup>/г, а также средним диаметром 2,6-6,5 нм и низким объёмом 0,60-0,90 см<sup>3</sup>/г пор. Установлено, что в мезопористом сорбенте наблюдается гистерезисная петля при адсорбции паров бензола и воды. Мезопористые сорбенты могут быть использованы в качестве сорбента для газохроматографического разделения легких алканов, олефинов, ароматических углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров.

**Ключевые слова:** сорбент, нанометр, мезопоры, золь-гель, удельная поверхность, гистерезисная петля, газовая хроматография.

## Введение

Мезопористые материалы на основе оксида кремния с заданной структурой, геометрическими характеристиками и их модификации нашли широкое применение в хроматографии в качестве сорбента, а также в катализе, косметике и в фотонных кристаллах из-за уникальных свойств этих материалов [1, 2]. Композиция мезопористых материалов на основе SiO<sub>2</sub> с оксидами различных металлов расширяет возможности их применения в практической хроматографии сорбционных материалов в качестве сорбентов с улучшенными хроматографическими характеристиками [3, 4]. В связи с этим, синтез мезопористых материалов на основе SiO<sub>2</sub> и их модификации являются актуальным и на сегодняшний день.

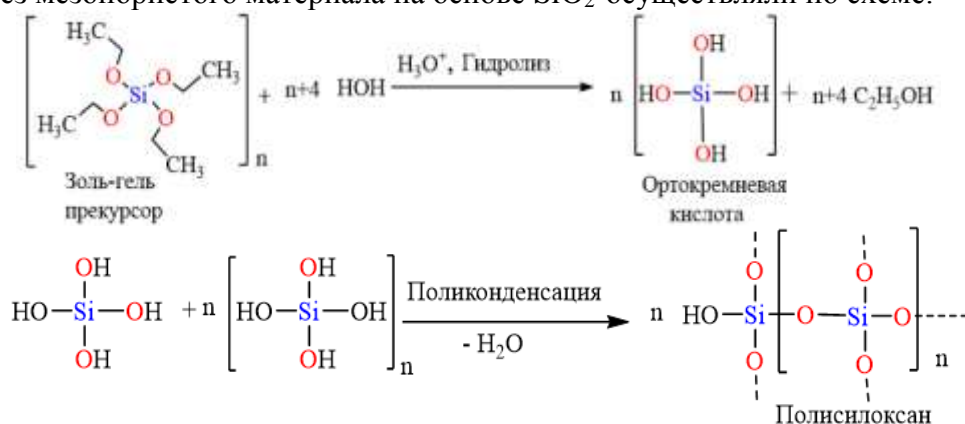
Цель данной работы - синтез и изучение сорбционных характеристик мезопористого сорбента на основе тетраэтоксисилана и TiO<sub>2</sub>.

## Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала для синтеза SiO<sub>2</sub> использовали тетраэтоксисилан, ПАВ полиэтиленгликоль - 6000. Изучение структурных характеристик мезопористого материала и композита осуществляли рентгенодифрактометрией на XRD, поверхностных характеристик – сканирующей электронной микроскопией, изотермы сорбции - на приборе Мак-бен Бахра.

## Экспериментальная часть

Синтез мезопористого материала на основе SiO<sub>2</sub> осуществляли по схеме:



Для регулирования размера мезопор синтез осуществляли с варьированием продолжительности синтеза, температуры, мольных соотношений: ТЕОС:С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН:Н<sub>2</sub>О:НСl = 1:4:4:0,01. К образовавшему гелю добавили 0,75 моль TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученная реакционная масса подверглась обжигу при температуре 600 °С в течение 8 часов. В результате получен композиционный материал (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



## Полученные результаты и их обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа синтезированного мезопористого материала и его композита с  $\text{TiO}_2$  представлены на рис.1.

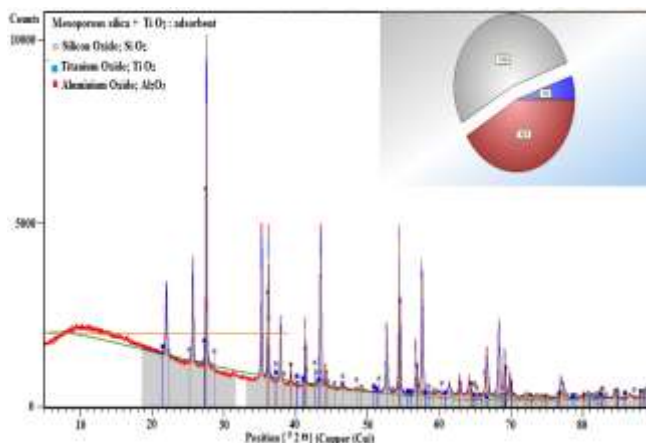


Рис.1. Фазовый состав мезопористого сорбента на основе тетраоксисилана и  $\text{TiO}_2$

Как видно из приведенных данных, фазовый состав образца состоит из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Геометрические характеристики образцов, установленные методом СЭМ, показывают, что по размеру пор они относятся к мезопористым материалам ( $D = 2,6 \pm 6,5$  нм) (Рис. 2, 3). На основе анализа рисунков установлено, что мезопористость образцов составляет 85-90%.

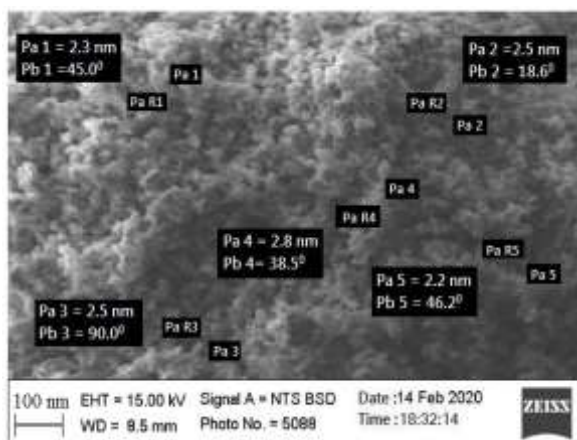


Рис.2. Поверхности мезопористого сорбента, полученного при  $35^\circ\text{C}$

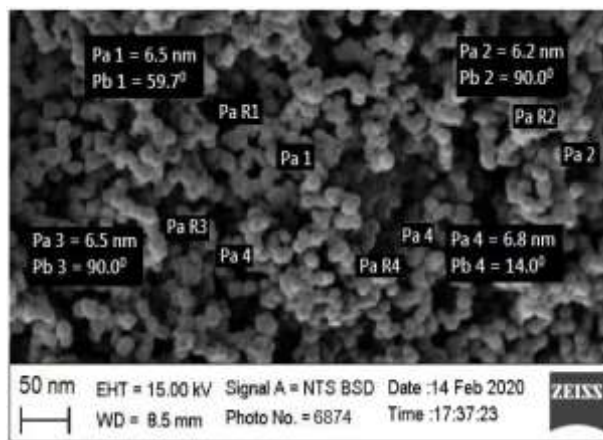


Рис.3. Поверхности мезопористого сорбента, полученного при  $50^\circ\text{C}$

На основе полученных данных найдены оптимальные условия синтеза мезопористого материала: соотношение  $\text{TЭОС}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}=1:4:4:0,01$ , температура  $35^\circ\text{C}$ , время гелеобразования – 4 часа. При этом средний размер пор  $\text{SiO}_2$  составляет  $2,6 \pm 0,8$  нм.

Изотермы сорбции паров бензола и воды при температуре 473 К и остаточном давлении  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па приведены на рис. 4, 5.

На основе полученных данных можно констатировать, что синтезированные материалы и композиты по изотермии сорбции ИЮПАК относятся к IV классу [5]. Сорбция бензола резко увеличивается при относительном давлении  $P/P_s \approx 0 \div 0,2$ , при  $P/P_s \approx 0,8 \div 1,0$  наблюдается приближение к предельной насыщенности сорбента. В случае адсорбции паров воды не наблюдается резкое увеличение сорбции, а сразу начинается гистерезис при  $P/P_s \approx 0$  и продолжается до  $P/P_s \approx 0,7$ .

## Текстурные характеристики синтезированных мезопористых сорбентов

Температура синтеза, °С	Соотношение H <sub>2</sub> O/TEOS, в молях	Объем пор, V, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность, S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор D, нм
35	4:1	0,6 ± 0,3	950 ± 100	2,6 ± 0,8
50	4:1	1,5 ± 0,3	400 ± 30	6,5 ± 0,2

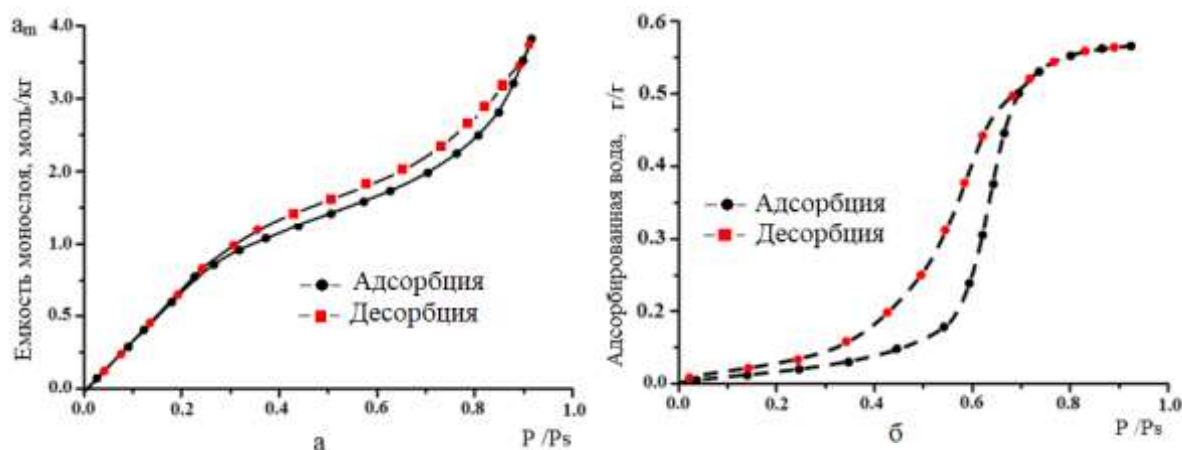


Рис.4. Изучение изотермы сорбции паров бензола (а) и воды (б) при температуре 473 К и остаточном давлении  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па.

Из выше приведенных данных видно, что при температуре 35<sup>0</sup>С удельная площадь поверхности ~ в 2 раза больше, а средний диаметр в 3 раза меньше, чем при 50<sup>0</sup>С.

Полученные мезопористые сорбенты использовали в качестве сорбента для газохроматографического разделения легких алканов, олефинов, ароматических углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров.

### Заключение

Таким образом, синтезированный мезопористый сорбент характеризуется большой удельной площадью поверхности (700-950 м<sup>2</sup>/г), средним диаметром 2,6-6,5 нм и меньшим объёмом пор (0,60-0,90 см<sup>3</sup>/г). Установлено, что в мезопористом сорбенте наблюдается гистерезисная петля при адсорбции паров бензола и воды. Мезопористые сорбенты могут быть использованы в качестве сорбента для газохроматографического разделения и анализа легких алканов, олефинов, ароматических углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов простых и сложных эфиров.

### Литература

1. Zhang H. Wu J., Zhou L., Zhang D., Qi L. Facile synthesis of monodisperse microspheres and gigantic hollow shells of mesoporous silica in mixed water– ethanol solvents //Langmuir. – 2007. – Т. 23. – №. 3. – С. 1107-1113.
2. Uzokov J. R., Mukhamadiev N. K., Sayitkulov Sh. M. Preparation of nanosorbents for chromatography by sol-gel technology based on tetraetoxisilane and metal oxides. //Uzbek chemical journal 2019 V 93 №. 5. P. 78-84.
3. Minami T. Advanced sol–gel coatings for practical applications //Journal of sol-gel science and technology. 2013. V.65. №. 1. P. 4-11.
4. Esposito S. “Traditional” sol-gel chemistry as a powerful tool for the preparation of supported metal and metal oxide catalysts //Materials. 2019. V.12. №. 4. P. 668.
5. Гуляев П. Ю. Котванова М. К., Милукова И. В., Павлова С. С., Стась И. Е., Серегин А. Е., Трифонов А. Л. Исследование структуры и удельной поверхности каталитических СВС-материалов на основе Ni<sub>3</sub>Al и цеолитов //Ползуновский альманах. – 2010. – №. 2. – С. 56-58.

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ 110X18M

**М.М. Абрамова<sup>1</sup>, Э.Р. Туктамышева<sup>1</sup>, Ю.Б. Сабурова<sup>1</sup>, Н.А. Еникеев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФБГОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет», Уфа  
abramovamm@yandex.ru

**Аннотация.** В работе исследовано влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства, в том числе коррозионное поведение подшипниковой стали 110X18M. Методами интенсивной пластической деформации (ИПД) и последующей термической обработки были сформированы различные структурные состояния. Показано, что ИПД и последующая термическая обработка приводят к формированию однородной структуры, с равномерным распределением карбидов. При этом термическая обработка приводит к уменьшению объемной доли карбидов и повышению микротвердости образцов. После ИПД в одно-молярных растворах соли и гидроксида натрия наблюдается снижение скорости коррозии, а последующая термическая обработка приводит к дополнительному снижению скорости коррозии.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ МК-1458.2020.8.

## Введение

Подшипниковые стали по составу и свойствам близки к инструментальным, и окончательные свойства в них достигаются термической обработкой, а именно закалкой с последующим отпуском. Такая обработка позволяет получить высокий уровень прочности и твердости, необходимый для эксплуатации подшипников. Однако эксплуатационные свойства определяются не только, а в некоторых случаях даже не столько уровнем твердости, сколько однородностью распределения твердости в объеме материала. В свою очередь, однородность свойств определяется однородностью микроструктуры, применительно к подшипниковым сталям – прежде всего равномерностью распределения карбидной фазы [1]. К тому же коррозионная стойкость также является свойством, чувствительным к структурным изменениям. В случае подшипниковых сталей основной проблемой является значительная карбидная неоднородность, которая ведет к снижению износостойкости и преждевременному разрушению конструкций. Для решения данной проблемы была использована интенсивная пластическая деформация (ИПД) методом равноканального углового прессования (РКУП). В последние десятилетие показано, что данный метод может быть успешно использован не только для измельчения зёрненной структуры матричной фазы, но и для перераспределения частиц вторых фаз [2]. Представлены результаты исследования коррозионного поведения стали 110X18M в различных структурных состояниях для установления эффекта ИПД, который может по-разному проявляться в материалах разного химического состава [3].

## Материал и методики исследования

Материалом исследования была выбрана конструкционная подшипниковая сталь 110X18M стандартного химического состава (таблица 1).

Таблица 1 Химический состав стали 110X18M по ГОСТ 5632-72

Марка	C	Cr	Mo	Si	Mn
110X18M	1,10÷1,20	16,5÷18,0	0,50÷0,80	0,53÷0,93	0,50÷1,00

ИПД проводилась методом РКУП. Заготовки представляли собой цилиндры диаметром 10 мм и длиной 60 мм. Деформация проводилась при температуре 600 °С, угол между каналами составил 120°, число проходов  $n = 5$ . В качестве термообработки (ТО) была использована стандартная ТО: закалка в воду с температуры 1050 °С, выдержка 1 час и последующий низкий отпуск 170 °С (1 час). Анализ микроструктуры проводился методом растровой электронной микроскопии на микроскопе JSM-6490LV. Структуру выявляли

травлением в растворе: 3% азотной кислоты и 97 % этилового спирта. Микротвердость измеряли на приборе Dugamin с нагрузкой 100гр. в течение 10 секунд. Коррозионное поведение исследовали потенцио-динамическим методом в 3% хлориде натрия и в гидроксиде натрия 1М, которые являются наиболее распространенными средами для данной стали.

Поляризационные кривые снимались на программируемом потенциостате-гальваностате PG12-100 до потенциала анодной области +0,5В. На основании полученных поляризационных кривых вычислялись токи коррозии методом трех точек и с помощью построения кривых Эванса.

### Результаты

Микроструктура в исходном состоянии представляет собой зернистый перлит со средним размером карбидов  $2,9 \pm 0,3$  мкм и  $15,6 \pm 0,8$  мкм, объемная доля карбидных частиц составляет  $51 \pm 2$  % (рисунок 1а). Следует отметить, что в структуре наблюдается неоднородность размеров карбидной фазы. Наблюдаются очень крупные карбиды размером до нескольких десятков микрометров, и распределение носит бимодальный характер. Такая неоднородность карбидной структуры приводит к снижению контактной выносливости [1]. После ИПД средний размер карбидов составил  $5,1 \pm 0,5$  мкм, с объемной долей –  $25 \pm 1\%$  (рисунок 1б). По сравнению с исходным состоянием карбиды измельчаются, неоднородность размеров сохраняется, однако распределение карбидов по ферритной матрице становится более однородно.

Структура подшипниковой стали после закалки и отпуска высокодисперсная. Термическая обработка стали проводится для устранения карбидной неоднородности, в структуре присутствует мартенсит отпуска, остаточный аустенит и нерастворенный цементит, количество крупных карбидов заметно снижается (рисунок 1в,г). Средний размер карбидов составляет  $2,5 \pm 1,5$  мкм и объемная доля –  $19 \pm 1$  % для исходного состояния и  $4,3 \pm 3,0$  мкм, объемная доля карбидов  $16 \pm 1$  % для состояния после ИПД и ТО.

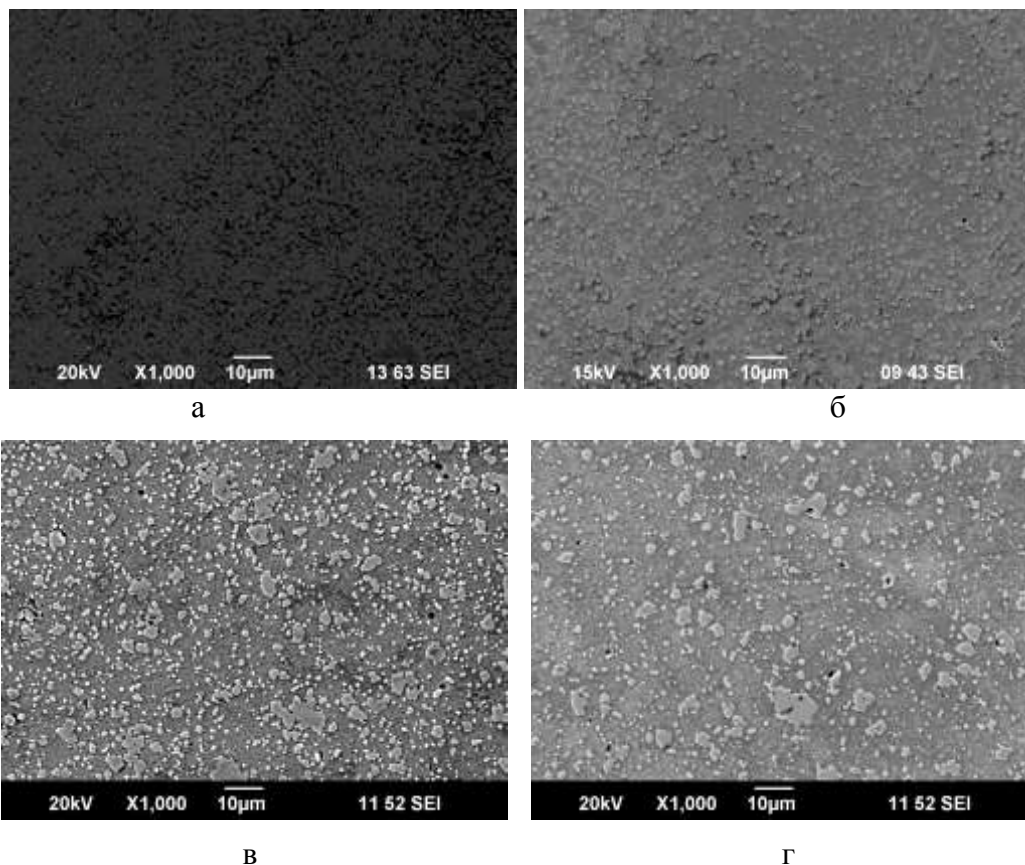


Рис. 1. Микроструктура стали в различных состояниях: а – исходное, б – после ИПД, в – исходное + стандартная термообработка, г – ИПД + стандартная термообработка

Микротвердость состояния поставки составляет  $287 \pm 6$  HV, после РКУП микротвердость повысилась до  $420 \pm 10$  HV, у образца после термообработки микротвердость повысилась в 2,5 раза по сравнению с исходным состоянием и составила  $709 \pm 23$  HV, самая наибольшая микротвердость наблюдается у образца, подвергнутого РКУП и последующей термообработке –  $829 \pm 35$  HV. Распределение микротвердости по диаметру образцов – однородно.

Исследования коррозионного поведения показали, что растворение для образцов после термической обработки начинается при более высоких положительных потенциалах, т.е. на растворение влияет в большей степени термическая обработка, после которой уменьшается объемная доля карбидов в структуре (рисунок 2). Более коррозионно активен исходный образец, в структуре которого наблюдается неоднородность размеров карбидной фазы и большее их количество и размер.

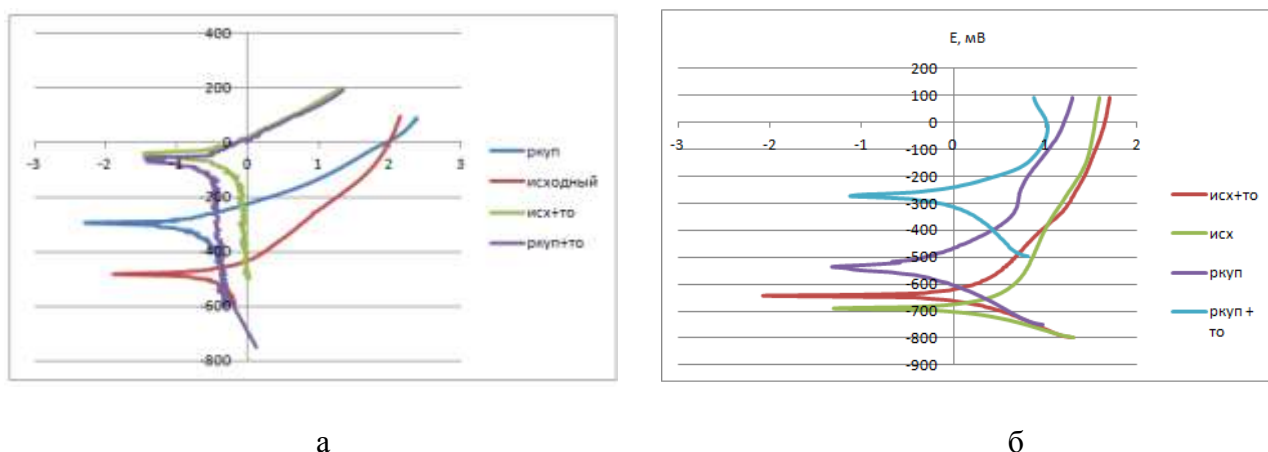


Рис. 2. Поляризационные полулогарифмические кривые в растворах: а – хлорида натрия 3%, б – гидроксида натрия 1М.

Сталь после ИПД более коррозионностойкая в гидроксиде натрия по сравнению с крупнозернистыми образцами, в гидроксиде натрия происходит растворение компонентов стали, хром может растворяться, молибден также реагирует с гидроксидом, а так как структура после РКУП более однородная, то растворение происходит с меньшими скоростями, по сравнению с крупнозернистым состоянием.

Термообработка способствует снижению скоростей коррозии как для образцов, полученных ИПД методом РКУП, так и для исходного крупнозернистого образца. Однако влияние в большей степени проявляется для образцов, полученных РКУП.

### Заключение

Таким образом, использование ИПД методом РКУП перед термической обработкой приводит к снижению объёмной доли карбидов, заметно снижается количество крупных карбидов, которые, во-первых, измельчились в процессе деформации, во-вторых, частично растворились в результате термической обработки.

Исследование коррозионной стойкости потенциодинамическим методом показало, что наибольшую коррозионную стойкость имеют образцы с более однородной структурой, полученной в результате комбинированного режима – РКУП с последующей термообработкой.

### Литература

1. Я.И. Наседкина, М.В. Караваева, О.А. Кайбышев // Вестник УГАТУ. 2012. Том 16, № 5. С. 145-148.
2. М.В. Караваева, С.К. Нуриева, Н.Г. Зарипов, А.В. Ганеев, Р.З. Валиев // Материаловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 4. С. 3-7.
3. Н. Miyamoto // Materials Transactions. 2016. V.57, №5, pp.559-572

## МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ Cu-Se

Н.Н. Биккулова<sup>1</sup>, А.Р. Курбангулов<sup>1</sup>, Л.В. Цыганкова<sup>1</sup>, Г.Р. Акманова<sup>2</sup>,  
Д.И. Сафаргалиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак*

<sup>2</sup>*Башкирский государственный университет, Уфа*

bickulova@mail.ru

**Аннотация.** Проведены модельные компьютерные расчеты фазовой диаграмм системы Cu-Se с помощью программы USPEX, уточнены структуры селенидов меди стехиометрических и нестехиометрических составов. Было сделано предположение, что такой модельный расчет позволит получить теоретическую структурную модель, которая далее будет использована для расчета зонной структуры и фононного спектра. Суть поиска наиболее устойчивой структуры сводится к вычислению такого состояния вещества, которое обладает наименьшей энергией

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-32-80007.

В связи с тем, что структура селенида меди в несуперионном состоянии не установлена однозначно, нами были проведены модельные компьютерные расчеты фазовой диаграмм системы Cu-Se с помощью программы USPEX [1], уточнены структуры селенидов меди стехиометрических и нестехиометрических составов.

Суть поиска наиболее устойчивой структуры сводится к вычислению такого состояния вещества, которое обладает наименьшей энергией. Энергия в данном случае зависит от электромагнитного взаимодействия ядер и электронов атомов, из которых состоит исследуемый кристалл. Ее можно оценить с помощью квантово-механических расчетов, основанных на упрощенном уравнении Шредингера. Так в алгоритме USPEX используется теория функционала плотности, которая получила развитие во второй половине прошлого века. Ее основная цель заключается в упрощении расчетов электронной структуры молекул и кристаллов. Теория позволяет заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью, при этом оставаясь формально точной (но на самом деле приближения оказываются неизбежными) [1–4]. На практике это приводит к уменьшению сложности вычислений и, как следствие, времени, которое на них будет затрачено. Таким образом, квантово-механические расчеты сочетаются с эволюционным алгоритмом в USPEX [1]. Расчет проведен в сотрудничестве совместно с лабораторией А.Р. Оганова, цель данных расчетов апробация данного метода компьютерного моделирования фазовых диаграмм при критических условиях с целью сопоставления полученных расчетов с экспериментальными фазовыми диаграммами. Поиск таких структур в системе Cu-Se при различных давлениях от 0 до 100 ГПа показал, что при абсолютном нуле и давлении 0,1 ГПа стабильными являются составы  $\text{Cu}_6\text{Se}_4$  и  $\text{Cu}_6\text{Se}_6$ . Экспериментальная фазовая диаграмма при нормальных условиях содержит фазы таких составов. При низких температурах и высоких давлениях стабильной оказывается фаза состава  $\text{Cu}_6\text{Se}_6$ . Структуры и параметры стабильных фаз полученных при расчете представлены в таблице 1. Полученные результаты можно использовать для моделирования превращений кристаллической структуры. В таблице 2 показан модельный расчет структуры  $\text{Cu}_6\text{Se}_6$ .

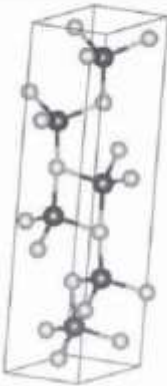
Таблица 1.

Структуры и параметры ячейки селенидов меди при различных давлениях

№	Формула	Давление	Параметры ячейки					
			a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , град	$\beta$ , град	$\gamma$ , град
1	$Cu_7Se_8$	0 ГПа	3,86306	3,84499	18,97498	90,4460	84,2101	61,7831
2	$Cu_6Se_6$	1 ГПа	3,80424	3,85109	18,91275	90,5369	84,3048	61,9967
3	$Cu_5Se_4$	1 ГПа	6,12349	4,68574	4,68574	90,0427	89,9822	90,0039
4	$Cu_2Se_4$	1 ГПа	3,82410	4,90810	6,33066	90,0353	90,2098	90,8654
5	$Cu_4Se_4$	5 ГПа	6,00227	6,01214	4,66337	90,1078	90,0815	89,9745
6	$Cu_2Se_4$	5 ГПа	3,75153	4,84073	6,22103	89,9961	90,0183	90,1894
7	$CuSe_{11}$	10 ГПа	6,50498	6,66136	6,54241	98,2686	97,7129	98,2652
8	$Cu_2Se_8$	10 ГПа	3,67984	4,77333	6,11993	89,8777	89,5653	89,4363
9	$Cu_3Se_2$	10 ГПа	3,59140	3,54626	4,87468	90,0200	90,0114	89,9979
10	$Cu_4Se_3$	50 ГПа	3,45446	9,61429	3,48520	89,4050	88,4021	79,7316
11	$Cu_4Se_4$	50 ГПа	3,34180	9,24189	3,31547	88,5596	89,9481	89,6281
12	$Cu_6Se_3$	100 ГПа	4,80706	4,80965	5,72840	90,1689	90,1675	60,1284
13	$Cu_6Se_6$	1 атм	3,85601	3,87613	18,9626	90,2213	84,2063	61,1486
14	$Cu_6Se_2$	1 атм	6,15602	6,14684	4,71314	90,0284	89,7724	89,9525

Таблица 2.

Модельная кристаллическая структура селенида меди  $Cu_6Se_6$ 

№	Формула	Давление	Структура
1	$Cu_6Se_6$	0 ГПа	

Расчеты зонной структуры и фононного спектра, полученные методом молекулярной динамики и методом псевдопотенциала в рамках теории функционала электронной плотности в базисе плоских волн (Quantum Espresso [5]), оказались в хорошем согласии. Расчет зонной структуры и фононного спектра был выполнен как для макро-, так и для наносоостояния. На рис. 1-3 представлены результаты подобных расчетов для селенида меди состава  $Cu_2Se$ .

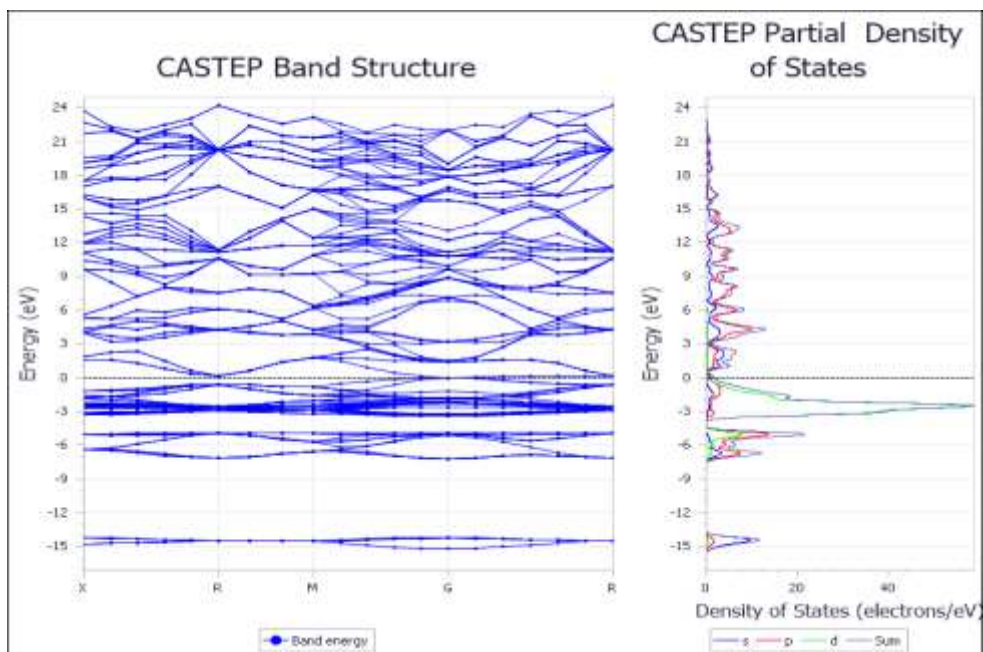


Рис. 1. Зонная структура ГЦК-фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в макросостоянии

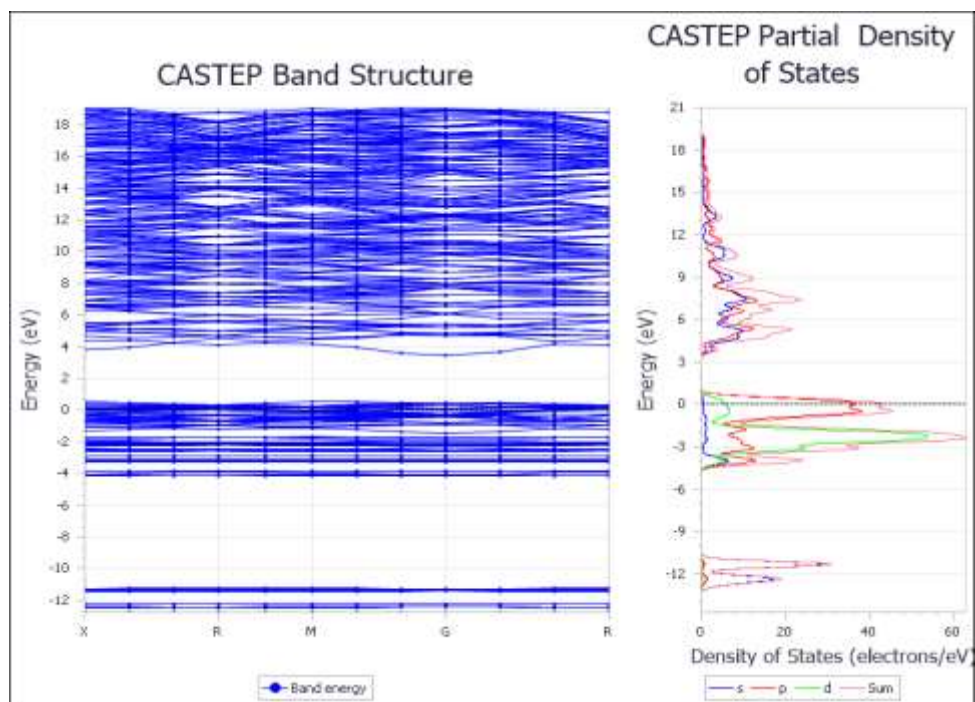


Рис. 2. Зонная структура  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в наностоянии (наноточка, рассеяние между точками  $10 \text{ \AA}$ )

### Литература

1. USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://uspex-team.org>.
2. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. // Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2007. 632 с.
3. Булат Л.П., Иванов А.А., Освенский В.Б., Пшенай-Суверин Д.А., Сорокин А.И. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. Вып. 10. С. 2071–2076.
4. Kim H., Ballikaya S., Chi H., Ahn J.-P., Ahn K., Uher C., Ctirad U., Kaviany M. // Acta Materialia. 2015. Vol. 86. P. 247–253.
5. Quantum ESPRESSO [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.quantum-espresso.org>.



# КОМПЬЮТЕРНЫЙ ДИЗАЙН СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ, МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Теллурида МЕДИ

А.Р. Курбангулов<sup>1</sup>, Н.Н. Биккулова<sup>1</sup>, Л.В. Цыганкова<sup>1</sup>, Г.Р. Акманова<sup>2</sup>,  
Д.И. Сафаргалиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак*

<sup>2</sup>*Башкирский государственный университет, Уфа*

bickulova@mail.ru

**Аннотация.** Проведены модельные компьютерные расчеты фазовой диаграммы системы Cu-Te с помощью программы USPEX, уточнены структуры теллуридов меди стехиометрических и нестехиометрических составов. Было сделано предположение, что такой модельный расчет позволит получить теоретическую структурную модель, которая далее будет использована для расчета зонной структуры и фононного спектра с использованием программы Quantum Espresso.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-32-80007.

Теллуриды меди  $Cu_xTe$  являются важным классом полупроводниковых материалов. Следует ожидать, что, как и в других материалах, ширина запрещенной зоны будет изменяться с изменением размера нанокристаллов. Новые экспериментальные результаты исследований будут способствовать расширению области их применения в новейших приложениях.

С использованием алгоритма USPEX [1] проведены модельные компьютерные расчеты поиска стабильных фаз  $Cu_nTe_m$  ( $n, m = 1 \div 10$ ) в системе Cu-Te при сверхнизких температурах. Сделано предположение, что результаты смоделированных структур позволят в дальнейшем произвести расчеты зонной структуры и фононного спектра полученных соединений. При температуре  $T = 0$  К и давлении  $p = 1$  атм. выявлены следующие стабильные составы теллурида меди:  $Cu_5Te_4$ ,  $Cu_3Te_2$  и  $Cu_7Te_4$ . Согласно расчетам, при абсолютном нуле температуры указанные соединения теллурида меди индицируются в триклинной фазе, за исключением состава  $Cu_{1,25}Te$ , который представляет собой частный случай триклинной сингонии – моноклинную структуру. Кроме того, в низкосимметричной кристаллической решетке атомные позиции всех соединений оказываются полностью заселенными, не нарушая условие электронейтральности состава и соответствуя принципу глобального минимума энергии.

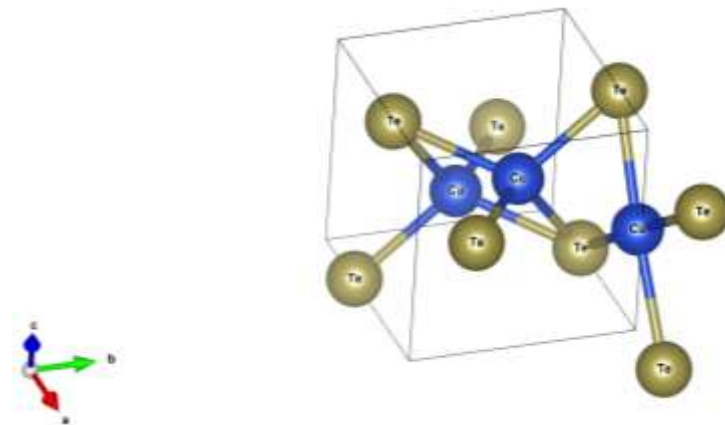
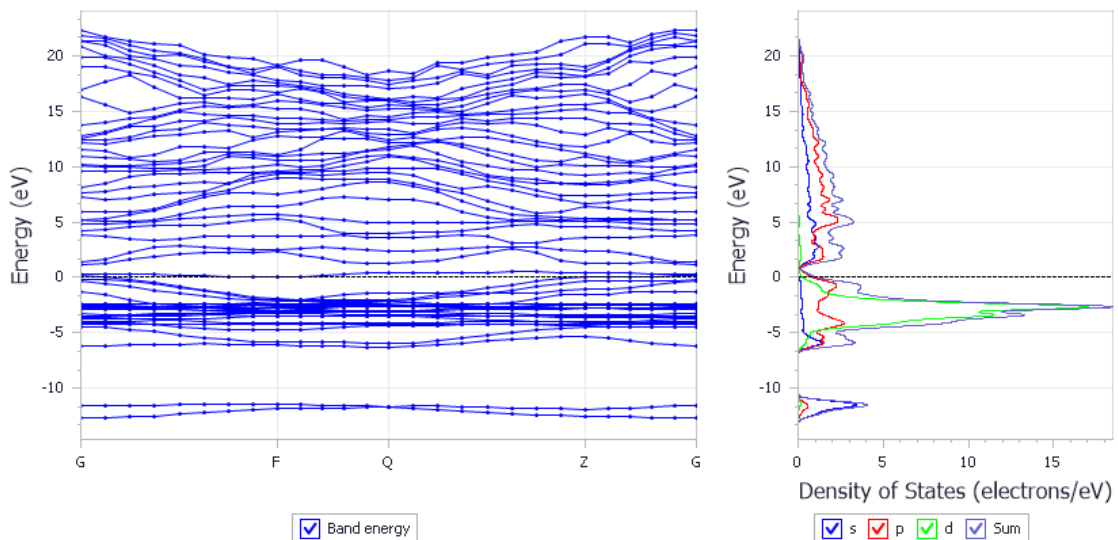
Суть поиска наиболее устойчивой структуры сводится к вычислению такого состояния вещества, которое обладает наименьшей энергией. Энергия в данном случае зависит от электромагнитного взаимодействия ядер и электронов атомов, из которых состоит исследуемый кристалл. Ее можно оценить с помощью квантово-механических расчетов, основанных на упрощенном уравнении Шредингера. Так в алгоритме USPEX используется теория функционала плотности, которая получила развитие во второй половине прошлого века. Ее основная цель заключается в упрощении расчетов электронной структуры молекул и кристаллов.

В таблице 1 представлены параметры ячейки смоделированной кристаллической структуры теллурида меди нестехиометрического состава  $Cu_3Te_2$ , а на рис. 1. показана модель кристаллической структуры, построенная на основе данных таблицы 1. Расчеты зонной структуры и фононного спектра, полученные методом молекулярной динамики и методом псевдопотенциала в рамках теории функционала электронной плотности в базе плоских волн (Quantum Espresso [2]), оказались в хорошем согласии. Расчет зонной структуры и фононного спектра был выполнен как для макросостояния теллурида меди  $Cu_3Te_2$  (рис. 2, 3), так и для наносостояния существующего при обычных условиях  $Cu_2Te$  (рис. 4).

Таблица 1

Параметры решетки, координаты атомов, их степень заполнения (Occ) и тепловые параметры (Biso) теллурида меди состава  $\text{Cu}_{1,5}\text{Te}$  ( $T = 0 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ атм.}$ )

$a = 3,866 \text{ \AA}$ , $b = 4,473 \text{ \AA}$ , $c = 7,097 \text{ \AA}$ , $\alpha = 76,6^\circ$ , $\beta = 75,8^\circ$ , $\gamma = 64,5^\circ$ пр. группа $P1$					
Атом	$x/a$	$y/a$	$z/c$	Biso	Occ
Cu (1)	0,32540	0,43347	0,37368	1,000	1,000
Cu (2)	0,67460	0,56653	0,62632	1,000	1,000
Cu (3)	0,99818	0,98265	0,50505	1,000	1,000
Te (1)	0,67074	0,86605	0,23108	1,000	1,000
Te (2)	0,32926	0,13395	0,76892	1,000	1,000

Рис. 1. Модель кристаллической структуры теллурида меди  $\text{Cu}_{1,5}\text{Te}$ Рис. 2. Зонная структура  $\text{Cu}_3\text{Te}_2$  в макросостоянии

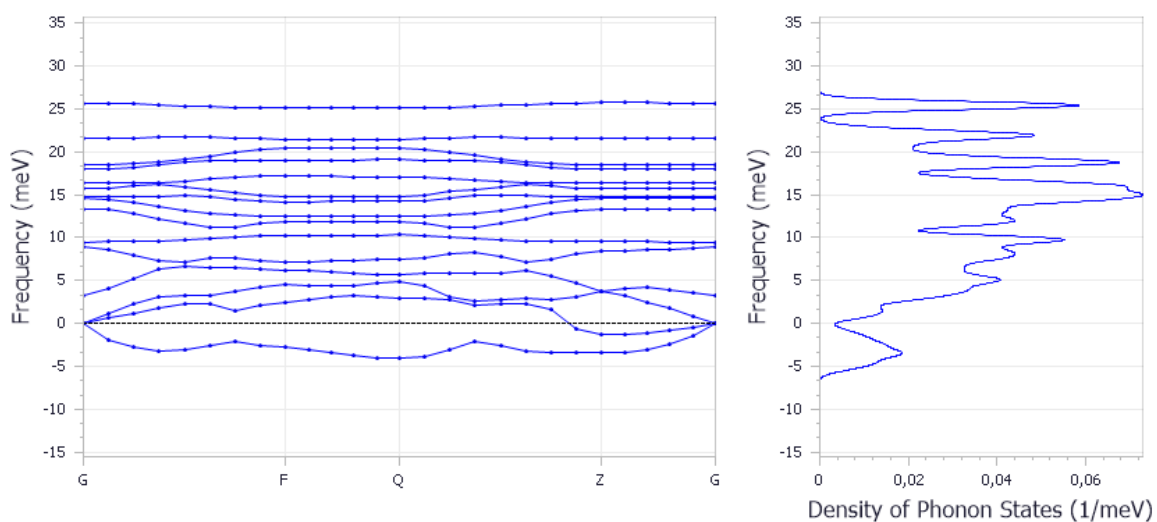


Рис. 3. Фононный спектр  $\text{Cu}_3\text{Te}_2$  в макросостоянии

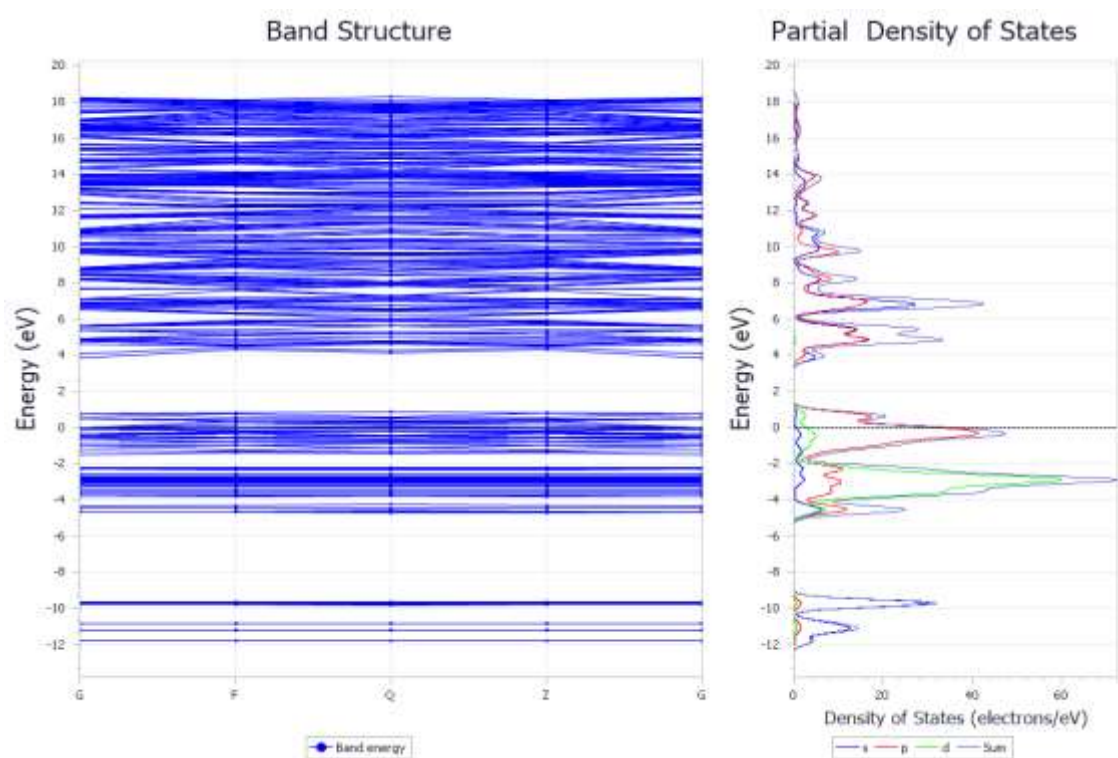


Рис. 4. Зонная структура  $\text{Cu}_2\text{Te}$  в наносостоянии (наноточка, рассеяние между точками 5 Å)

### Литература

1. USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://uspex-team.org>.
2. Quantum ESPRESSO [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.quantum-espresso.org>.

# ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ЕДИНИЧНЫХ МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ, ОСАЖДЕННЫХ НА СЛЮДУ

**Г.Ф. Гилязова, Т.И. Шарипов**

*Башкирский государственный университет, Уфа*  
gilyazovagulyuza@gmail.com

**Аннотация.** В данной статье проведены трудоемкие работы по приготовлению образцов асфальтена и был разработан метод приготовления асфальтенов для исследования их методом атомно-силового микроскопа. Были получены АСМ-изображения высокого разрешения. На полученных АСМ-изображениях в результате анализа были найдены кластеры различных размеров и единичные молекулы асфальтенов. Были рассмотрены объекты с большими размерами, так и меньшего размера, измерены размеры этих кластеров и единичных молекул. Исходя из полученных данных, пришли к выводу, что второй метод является самым удачным для визуализации единичных молекул, осажденных на слюду.

## **Введение**

Современные материалы - углеродные нанотрубки, графены, фуллерены и другие получают в результате сложных технологических операций и являются дорогостоящими материалами. По этой причине необходимой задачей является поиск новых дешевых материалов для микроэлектроники, электро- и радиотехники. Определенную перспективу на данный момент имеют высокомолекулярные соединения нефти - асфальтены.

Асфальтены представляют собой молекулярные вещества, содержащиеся в сырой нефти, вместе со смолами, ароматическими углеводородами и насыщенными соединениями (то есть насыщенными углеводородами, такими как алканы). В состав асфальтенов входят такие элементы как углерод, азот, водород, сера и кислород, а также в очень маленьких количествах ванадий и никель. Свойства асфальтенов и их структура были предметом многих экспериментов. Работы в этой области продолжаются и по сей день.

На данный момент свойства асфальтенов на надмолекулярном уровне изучаются различными методами математического моделирования, физическими и физико-химическими [1]. Наши исследования проводились методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), которая позволяет наблюдать рельеф поверхности с большим разрешением.

## **Приготовление образца асфальтенов и сканирование на АСМ**

Одним из важных приоритетов при приготовлении образцов асфальтена является нахождение оптимальной концентрации асфальтенов в толуоле, при которой на АСМ-изображении можно идентифицировать надмолекулярную структуру или отдельную молекулу асфальтенов. Учитывая результаты других исследователей, было решено использовать рабочий раствор с концентрацией асфальтенов в толуоле меньше или равно 0,1 г/л [2]. Именно в этой концентрации раствор получается истинным.

В качестве подложки применяли свежий скол слюды. Небольшие объемы рабочего раствора различной концентрации мы наносили на подложку так, чтобы получилась пленка. Метод нанесения пленки асфальтенов на подложку заключался в следующем: гидрофобную подложку опускали в плоский сосуд с дистиллированной водой, затем на поверхность воды с помощью дозатора наносили каплю раствора асфальтена. После того, как раствор образует на поверхности воды нанослой асфальтенов, не задевая пленку, с помощью пинцета зацепляли подложку с краев и поднимали ее движением вверх, сквозь образовавшуюся на воде пленку асфальтенов.

Экспериментально проверяли два случая: в первом подложка была ориентирована в пространстве горизонтально, во втором - вертикально. Затем извлеченную подложку сушили на воздухе в течение нескольких часов до полного высыхания с образованием пленки асфальтенов. После чего полученный образец исследовали методом АСМ.

Прежде чем начать сканирование нужно установить подложку с образцом и произвести настройку микроскопа. Был выбран полуконтактный режим работы микроскопа. После настройки и установки микроскопа, подводились образцом к зонду и начинали сканировать участок с площадью сканирования примерно от 1\*1 мкм до 3\*3 мкм.

Первый образец был приготовлен при горизонтальном вытягивании сквозь пленку асфальтенов, нанесенных на поверхность воды, и высушен в течении 1 часа; концентрация асфальтенов в растворителе была больше 0,1 г/л. Произвели сканирование по площади 1\*1 мкм (Рис. 1а).

На рисунке 1а наблюдаются объекты разной формы и разных геометрических размеров, являющиеся, по нашему мнению, кластерами молекул асфальтенов. Вычислим их размеры, для этого нужно провести сечение через одну структуру (Рис. 1а). На профиле сечения видно, что ширина объекта составляет 74 нм, а высота 2,2 нм (Рис. 1б). Отсюда делаем вывод, что объект является кластером асфальтенов.

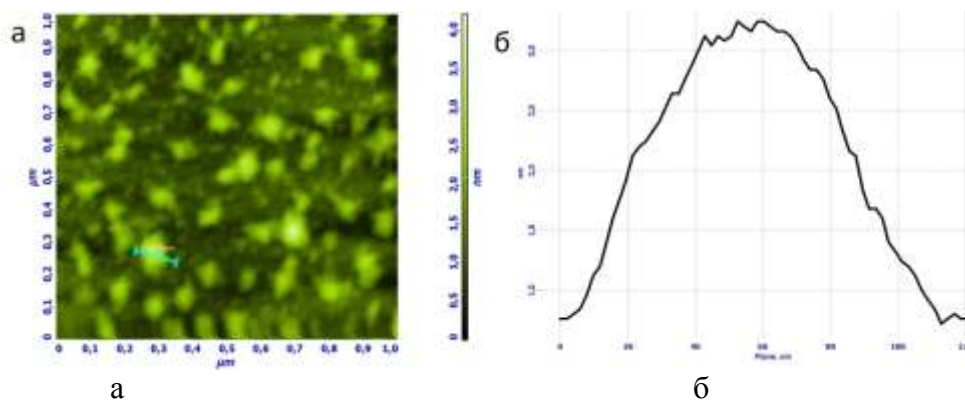


Рис. 1. а) АСМ-изображение пленки асфальтенов на площади 1\*1 мкм; б) профиль сечения отдельного кластера, выполненного по линии, показанной на рис. 1а.

Второй образец был приготовлен вертикальным вытягиванием сквозь пленку асфальтенов, нанесенных на поверхность воды, и высушен в течении 3 часов; концентрация асфальтенов в растворителе была 0,1 г/л, произвели сканирование и на полученном изображении проведем сечение по одному объекту (Рис. 2а). После анализа профиля сечения выяснили, что его ширина равна примерно 60 нм, а высота 1,1 нм. (Рис. 2б)

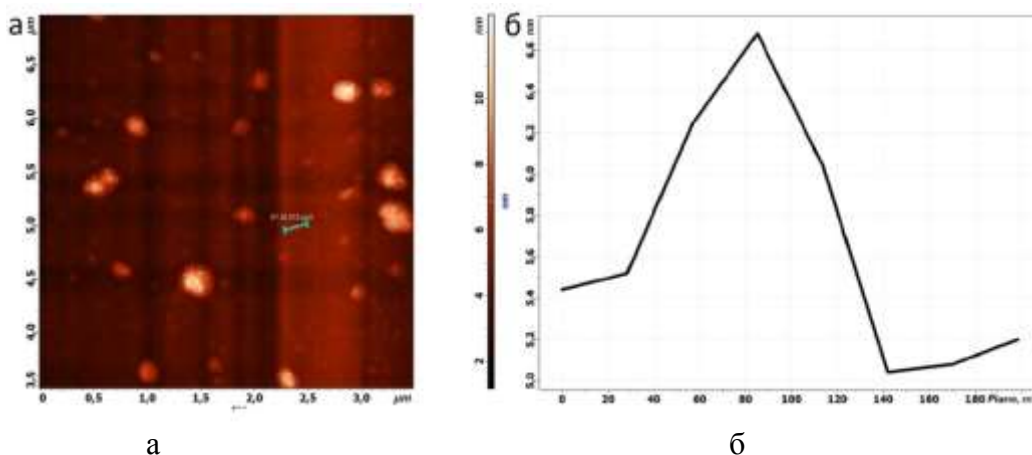


Рис. 2 а) АСМ-изображение пленки асфальтенов на площади 6\*6 мкм; б) ) профиль сечения единичной молекулы, выполненного по линии, показанной на рис. 2а.

## Заключение

Анализируя полученные изображения по первому образцу, пришли к выводу, что объекты, по которым были сделаны профили сечения, являются кластерами асфальтенов. Их размеры варьируются от 2,2 нм до 9 нм по высоте, и от 70 нм до 120 нм по ширине, исходя из этого, первый метод не подходит для визуализации единичных молекул асфальтенов.

На полученном изображении второго образца, наблюдаются объекты разной формы и разных геометрических размеров, являющиеся, по нашему мнению, кластерами молекул асфальтенов, а самые малые из них – единичными молекулами. Анализируя профиль сечения, можно сказать, что единичная молекула имеет высоту 1,1 нм, ширину 60 нм. Исходя из этого, делаем вывод, что образец приготовленный вертикальным вытягиванием сквозь пленку асфальтенов, нанесенных на поверхность воды, и высушенный в течении 3 часов; с концентрацией асфальтенов в растворителе 0,1 г/л, больше всех подходит для визуализации единичных молекул асфальтенов. В результате работы были четко визуализированы кластеры и единичные молекулы асфальтенов, самые малые из которых были детально проанализированы, определены их геометрические размеры.

## Литература

1. Шарипов Т.И., Бахтизин Р.З., Долوماتов М.Ю., Шуткова С.А., Нурахметов Т.Н., Салиходжа Ж.М. и Бадретдинов Б.Р. Исследование надмолекулярной структуры нефтяных асфальтенов. // Бутлеровские сообщения. №3. Т.57. 2019. С. 99-104.
2. Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Романов Г. В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые пре вращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. - 2011. - Т. 80. - № 10. - С. 1034-1050.

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

1.	А.В. Макаров ТРЕНИЕ: ОТ ЛЕОНАРДО ДА ВИНЧИ ДО СОВРЕМЕННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ	3
2.	А.А. Назаров УЛЬТРАЗВУКОВАЯ СВАРКА МЕТАЛЛОВ: ОБОРУДОВАНИЕ, ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА, ПЕРСПЕКТИВЫ СВАРКИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	6
3.	Ф.З. Утяшев, Р.З. Валиев БОЛЬШАЯ И ИНТЕНСИВНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛОВ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕХАНИКИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ	9
4.	А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова ОСОБЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ ВСЕХ ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕДИ, ВЫРАЩЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ	12
5.	Р.Я. Лутфуллин, М.Х. Мухаметрахимов, Э.В. Галиева ВЛИЯНИЕ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА КАЧЕСТВО ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СВАРКЕ ДАВЛЕНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ	15
6.	Мэй Шунчи, Лысых С.А., Хараев Ю.П., Корнопольцев В.Н., Хэ Сяо Чжун, Лыгденов Б.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ И ШЕРОХОВАТОСТИ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ НАСЫЩЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 5ХНМ БОРОМ И МЕДЬЮ	18
7.	М.В. Маркушев, Е.В. Автократова, Ю.Л. Бурдастых, С.В. Крымский, О.Ш. Ситдииков ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПОДВЕРГНУТОГО КВД ДО РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЕЙ ДЕФОРМАЦИИ	21
8.	А.В. Нохрин, Я.С. Шадрина, В.Н. Чувильдеев, В.И. Копылов, А.А. Бобров, Н.Н. Берендеев, А.В. Пискунов ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЗИТНЫХ ПРОВОДОВ ИЗ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	24
9.	Д.В. Гундеров, Д.А. Хасанова, С.Д. Гундерова, В.В. Астанин, А.А. Чуракова, И.А. Рамазанов АККУМУЛИРУЮЩАЯ ИНТЕНСИВНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ КРУЧЕНИЕМ	27

10.	С.М. Айзикович, А.С. Васильев, Е.В. Садырин УПРОЩЕННОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ КОНТАКТНОЙ ЗАДАЧИ ОБ ИНДЕНТИРОВАНИИ КОНИЧЕСКИМ ШТАМПОМ ПОЛУПРОСТРАНСТВА С ПОКРЫТИЕМ	30
11.	А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев, В.И. Копылов, М.М. Востоков, М.К. Чегуров, К.В. Лихницкий, Н.Н. Берендеев, А.А. Мурашов, П.А. Андреев, Д.А. Гудзь ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ПСЕВДО- $\alpha$ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ	33
12.	Г.Ф. Корзникова, С.Ю. Миронов, М.М. Мышляев EBSD-АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАВШЕЙСЯ В ХОДЕ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mg-Li	36
13.	В.В. Сызранцев, Е.А. Паукштис, Т.В. Ларина ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	39
14.	В.А. Валитов, Ф.З. Утяшев, Э.В. Галиева ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА СУПЕРСПЛАВОВ	42
15.	Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Е. Тарытина, Е.А. Лукьянова ЛЕГКИЙ КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАГНИЕВЫЙ СПЛАВ, УПРОЧНЕННЫЙ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ	45
16.	Р.Г. Чембарисова, А.В. Галактионова, А.М. Ямилева ЭВОЛЮЦИЯ ЧАСТИЦ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr С ПРЕДЕЛЬНО НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	48
17.	Ю.В. Бебихов, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев ВЛИЯНИЕ ДИСКРЕТНЫХ БРИЗЕРОВ НА МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕПИ ФЕРМИ-ПАСТА-УЛАМА	51
18.	П.В. Захаров, А.М. Ерёмин, М.Д. Старостенков МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ДВУДОЛЬНЫХ БИМЕТАЛЛОВ ПРИ ВНЕШНЕМ ГАРМОНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ	54
19.	С.Р. Шехтман, Р.Г. Фаррахов, И.А. Рамазанов, Е.В. Парфенов ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ С «ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ» ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	57
20.	А.И. Простомолотов, Н.А. Везезуб, В.Т. Бублик, А.И. Воронин, Н.Ю. Табачкова КАССЕТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛАСТИН ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА	60



21.	И.А. Шепелев, А.С. Семенов, С.В. Дмитриев, Е.А. Корзникова АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНЫХ ВОЛН В ГРАФЕНЕ	63
22.	А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, Мэй Шунчи, Б.Д. Лыгденов ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФфуЗИОННОГО СЛОЯ И МЕХАНИЗМ ДИФфуЗИИ ПРИ БОРИРОВАНИИ СТАЛЕЙ	66
23.	А.В. Номоев, В.В. Сызранцев, С.В. Калашников, Н.В. Юмोजапова, Э.Ч. Хартаева, Н.А. Романов, Е.С. Шолохов ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В ФАЗИРОВАННОЙ АНТЕННОЙ РЕШЕТКЕ	69
24.	А.Ю. Волков, Н.А. Кругликов, А.В. Александров, В.В. Коткова ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СТЕРИЛИЗАЦИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И ОБРАБОТКИ СЕМЯН	72
25.	Ю.А. Баимова, К.А. Крылова УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЧЕШУЕК ГРАФЕНА: ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	75
26.	Смовж Д.В. СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ И МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ	78
27.	О.Ш. Ситдииков СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В Al-Zn-Mg-Cu СПЛАВЕ ПРИ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКЕ И ОДНООСНОМ СЖАТИИ	81
28.	С.И. Садовников СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУР (Ag <sub>2</sub> S) <sub>x</sub> (ZnS)	84
29.	Р.А. Гайсин, В.П. Чакин, С.В. Ударцев, М. Duerrschnabel, R. Rolli, Э.Р. Гайсина, П.В. Владимиров ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО БЕРИЛЛИДА ТИТАНА ДЛЯ БЛАНКЕТА ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ	87
30.	Сафиуллин Р.В., Сафиуллин А.Р. ИНТЕГРАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ И ДИФфуЗИОННОЙ СВАРКИ	90
31.	Мочуговский А. Г., Михайловская А.В. СВЕРХПЛАСТИЧНЫЙ СПЛАВ СИСТЕМЫ Al-Mg-Si	93

32.	Р.Я. Лутфуллин, Р.В. Сафиуллин, В.А. Валитов, Е.Ю. Классман, Э.В. Галиева СВЕРХПЛАСТИЧЕСКАЯ ФОРМОВКА НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭК61 С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ	96
33.	Э.В. Сафин, С.П. Малышева ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ И ОПЕРЕЖАЮЩЕЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	99
34.	В.В. Малашенко, Т.И. Малашенко ВЛИЯНИЕ ДИСЛОКАЦИОННОЙ ПЛОТНОСТИ НА ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ	102
35.	Е.В. Автокротова, Ю.Л. Бурдастых, С.В. Крымский, О.Ш. Ситдигов, М.В. Маркушев ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПРИ КВД	105
36.	Кищик М.С., Рофман О. В., Михайловская А.В. АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ	108
37.	М.Б. Шавелкина, А.С. Тюфтяев АССИСТИРОВАННЫЙ ПЛАЗМОЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА МЕДЬ/ ГРАФЕН	111
38.	Круглов А.А., Еникеев Ф.У. ОСОБЕННОСТИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ	114
39.	Линдеров М.Л., Афанасьев М.А., Вагапов М.А., Мерсон Д.Л. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВАКУУМНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	117
40.	А.А. Чуракова, Н.Е. Толстов, Д.В. Гундеров ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СПЛАВЫ СИСТЕМЫ TiNi С РАЗЛИЧНЫМ РАЗМЕРОМ ЗЕРНА	120
41.	Е.Г. Волкова, А.Ю. Волков ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Al <sub>2</sub> Au	123
42.	Ж.Б. Сагдолдина, Б.К. Рахадиллов, Р.С. Кожанова, А. Маулит, А.Б. Кенесбеков ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ Ti-Al-Si ПРИ НАГРЕВЕ	126

43.	Ш.Х. Мухтаров, А.А. Ганеев, Р.В. Шахов, В.М. Имаев, А.В. Логунов СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА, СОДЕРЖАЩЕГО ТОПОЛОГИЧЕСКИ ПЛОТНОУПАКОВАННЫЕ ФАЗЫ	129
44.	А.А. Васильев, И.С. Павлов МОДЕЛИ И ПАРАМЕТРЫ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ РЕШЕТОК КОССЕРА С ХИРАЛЬНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ	132
45.	Баязитов А.М., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХЗВУКОВЫХ N-КРАУДИОНОВ В ГЦК МЕТАЛЛАХ	135
46.	Н.В. Чиркунова, М.В. Дорогов НАНОПОРОШКИ ДИОКСИДА ТИТАНА: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ	138
47.	А.А. Кистанов, Е.А. Корзникова, А.Ю. Моркина ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛ ГАЗА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ И УСТОЙЧИВОСТЬ ВИСМУТЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРВОПРИНЦИПНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	141
48.	О.Е. Корольков, М.А. Пахомов, В.В. Столяров, А.Д. Шляпин МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ В ТИТАНЕ ПРИ ИЗГИБЕ С ТОКОМ	144
49.	А.М. Мурзакаев ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	147
50.	К.Н. Рамазанов, Э.Л. Варданян, А.Ю. Назаров, Р.Ш. Нагимов, Е.А. Корзникова ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ОСАЖДЕННЫХ ВАКУУМНЫМ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ	150
51.	Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова, Н.Н. Ситников, О.П. Черногорова, А.М. Глезер, М.Ю. Пресняков, И.А. Каратеев, Е.А. Печина ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОИСТОГО АМОРФНО- КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА $Ti_2NiCu$ ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ	153
52.	Ганиева В.Р., Круглов А.А., Руденко О.А., Еникеев Ф.У. ЗАВИСИМОСТЬ СКЛАДКООБРАЗОВАНИЯ ОТ ГЕОМЕТРИИ ТРЕХСЛОЙНОЙ ГОФРИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИИ	156

53.	А.В. Макаров, В.П. Кузнецов, В.А. Сирош, Е.Г. Волкова, П.А. Скорынина, А.Г. Меркушев СТРУКТУРА И МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 316L, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ	159
54.	Ш.Х. Мухтаров, В.М. Имаев, А.А. Ганеев, Р.В. Шахов, А.В. Логунов МИКРОСТРУКТУРА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Re-СОДЕРЖАЩЕГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА	162
55.	А.М. Мурзакаев ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ ФИЗИЧЕСКИМ И ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ	165
56.	М.С. Болдин, А.А. Попов, Н.Н. Берендеев, А.А. Мурашов, А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ НАГРЕВА ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ НА ОДНОРОДНОСТЬ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	168
57.	Малышева С.П., Галеев Р.М., Сафиуллин Р.В., Алетдинов А.Ф., Берестов А.В., Плаксина Е.А. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ЛИСТОВОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6	172
58.	Е.Г. Волкова, О.С. Новикова, А.Е. Костина, А.В. Глухов СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ МЕДИ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПАЛЛАДИЯ И СЕРЕБРА	175
59.	Е. Подлеснов, Н.В. Чиркунова, М.В. Дорогов НАНОВИСКЕРЫ ОКСИДА МЕДИ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМЫ РОСТА	178
60.	К.Ф. Рудницкий, В.И. Овчинников, Л.В. Судник, И.Н. Казаневская ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ (ОКСИДОВ) НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ	181
61.	Е.В. Бобрук, М.Ю. Мурашкин ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СОСТОЯНИЯ НА СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 6061	184
62.	А.А. Кищик, М.С. Кищик, А.В. Михайловская ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mg-Fe-Ni	187

63.	Ахунова А.Х., Валитов В.А., Галиева Э.В. КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В ОБРАЗЦАХ ИЗ РАЗНОИМЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ	190
64.	М.Р. Шагиев, А.А. Круглов, Э. Алаборт, Ф.У. Еникеев, Р.М. Шагиев СВЕРХПЛАСТИЧЕСКАЯ ФОРМОВКА ПОЛУСФЕР ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЛИСТОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ПРИ 700°С	193
65.	А.Р. Лебединская, А.Г. Рудская ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ СОСТАВА И ЭФФЕКТОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МАГНОНИОБАТА СВИНЦА	196
66.	А.Х. Валеева, А.Х. Ахунова, М.Ф. Имаев, Р.Ф. Фазлыяхметов УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 ПРИ ОБРАБОТКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ	199
67.	К.А. Крылова, И.Х. Биткулов, Р.Р. Мулюков ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА ТЕПЛОВОЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ И НАМАГНИЧЕННОСТИ НАСЫЩЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Ni	202
68.	Большаков Б.О., Смыслов А.М. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ В НЕМ НИТРИДА БОРА	205
69.	И. Ш. Валеев, Р. Р. Ильясов, А. Х. Валеева, О. Ш. Ситдииков, М. В. Маркушев ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ НИКЕЛЯ, ДЕФОРМИРОВАННОГО ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО АЗОТА	208
70.	М.Х. Мухаметрахимов МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОБЪЕМНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ЧЕРЕЗ ПРОСЛОЙКУ ВТ22	211
71.	Т.И. Назарова, К.С. Назаров, С.Н. Сергеев, В.М. Имаев, Р.М. Имаев МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ СЖАТИИ ЛИТОГО СПЛАВА Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2В, ЛЕГИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЕМ	214
72.	Е. Подлеснов, М.В. Дорогов НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	217

73.	Г.Р. Халикова, Г.Ф. Корзникова, К.С. Назаров, Р.Х. Хисамов, С.Н. Сергеев, Р.У. Шаяхметов, Р.Р. Мулюков СТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ГИБРИДНОЙ СИСТЕМЫ AL-Nb, ИЗГОТОВЛЕННОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ	220
74.	С.В. Крымский, А.А. Пинегина, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдииков, М.В. Маркушев ЭФФЕКТ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕЖКРИСТАЛЛИТНУЮ КОРРОЗИЮ ИНТЕНСИВНО ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ 2XXX АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	223
75.	Т.И. Назарова, К.С. Назаров, С.Н. Сергеев ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВА Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,2B	226
76.	И.Ю. Исаева, Г.Ю. Остаева, И.В. Одинокова, Е.А. Елисеева, В. И. Бусько СТРУКТУРА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	229
77.	Ахунова А.Х., Имаев М.Ф., Валеева А.Х. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАБОТКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ЗАГОТОВОК ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16	232
78.	А.А. Саркеева, А.А. Круглов, Р.Я. Лутфуллин СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИМ ПОВЕДЕНИЕМ СЛОИСТОГО ТИТАНОВОГО МАТЕРИАЛА ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ	235
79.	Д.А. Комкова, Ю.В. Замараева, Ю.Н. Логинов, П.С. Кошевой, А.Л. Соколов, А.Ю. Волков ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИОННОГО РАЗОГРЕВА МАГНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОПЕРЕЧНОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ	238
80.	Вас. Вл. Астанин, Д.В. Гундеров ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ VIT105 НА ОСНОВЕ Zr, ПОДВЕРГНУТЫХ ИПДК	241
81.	М.В. Корнюшин, С.Г. Пономарев, В.В. Рыбальченко, А.А. Васин УПРАВЛЯЕМОЕ КОНТАКТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ МЕДИ СВИНЦОМ	244
82.	А.В. Галактионова, Р.Г. Чембарисова ЭВОЛЮЦИЯ ЧАСТИЦ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr В СОСТОЯНИИ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	247

83.	А.Д. Максимов, А.М. Мурзакаев, И.В. Бекетов, А.И. Медведев ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА	250
84.	Э.В. Галиева, Е.Ю. Классман, В.А. Валитов, А.Х. Ахунова, С.В. Дмитриев ТВЕРДОФАЗНАЯ СВАРКА ОДНОРОДНЫХ И РАЗНОРОДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ЧЕРЕЗ МЕЛКОЗЕРНИСТУЮ ПРОСЛОЙКУ	253
85.	М.А. Пахомов, О.Е. Корольков, В.В. Столяров ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛЕ АЛЮМИНИЯ	256
86.	Э.Р. Шаяхметова, А.А. Самигуллина, А.А. Назаров, А.П. Жияев УЛЬТРАЗВУКОВАЯ СВАРКА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО НИКЕЛЯ	259
87.	М.Н. Ситкина, А.Д. Котов, А.В. Михайловская, А.О. Мослех ВЛИЯНИЕ Fe, Ni И Co НА МИКРОСТРУКТУРУ И ПОКАЗАТЕЛИ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ	262
88.	М.А. Мурзинова ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЛАВЕ VT30 ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В $\beta$ ОБЛАСТИ	265
89.	И.С. Кодиров, Г.Н. Алешин, А.Г. Рааб ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО КРУЧЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ M1	268
90.	М.Х. Мухаметрахимов МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПРОМЫШЛЕННОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT20	271
91.	Я.С. Шадрина, А.В. Нохрин, В.И. Копылов, А.А. Бобров, В.Н. Чувильдеев ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИТЫХ И МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВОВ Al-(2.5,4)%Mg-(Sc+Zr = 0.32%)	274
92.	Р.М. Кашаев, М.И. Нагимов ВЛИЯНИЕ НАДРЕЗА НА ЗАРОЖДЕНИЕ ТРЕЩИНЫ УСТАЛОСТИ В СОЕДИНЕНИИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННОМ ЛИНЕЙНОЙ СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ	277
93.	И.А. Балякин, С.И. Садовников МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ ZnS НА ПОВЕРХНОСТЬ Ag <sub>2</sub> S И ОБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУРЫ Ag <sub>2</sub> S/ZnS	280

94.	А.А. Мухаметгалина, М.А. Мурзинова, А.А. Назаров МИКРОСТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ЛИСТОВ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СВАРКОЙ	283
95.	Д.В. Смирнов, Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, М.О. Королева, Ю.А. Вдовин СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ С ЗАДАНЫМИ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	286
96.	Э.В. Галиева, В.А. Валитов, Е.Ю. Классман, А.А. Ганеев, М.И. Нагимов ВЛИЯНИЕ СТЕКЛОЭМАЛИ ЭВТ-24 НА СВЕРХПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛЬНОГО СПЛАВА ЭП741НП С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ	289
97.	Ю.В. Посельская, В.В. Викторов, Р.С. Морозов ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОЛИЗОМ В ПРИСУТСТВИИ ИДЭГ	292
98.	А.М. Баязитов, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХЗВУКОВЫХ 3×2-КРАУДИОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ ПЛАТИНЫ	295
99.	А.И. Брилевский, П.Н. Мягих, М.Л. Линдеров, Д.Л. Мерсон, А.Ю. Виноградов МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ УПРОЧНЕННЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ	298
100.	И.А. Рамазанов, Д.В. Гундеров, В.В. Астанин, А.В. Шарафутдинов ВЛИЯНИЕ АККУМУЛИРУЮЩЕЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ СТ10	301
101.	П.А. Скорынина, А.В. Макаров, Е.Г. Волкова, А.Л. Осинцева СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АУСТЕНИТНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЯХ ПРИ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ	304
102.	Н.Г. Апкадилова, К.А. Крылова ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА НА ЕГО СОРБИЦИОННУЮ ЁМКОСТЬ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	307
103.	Д.А. Болдырев, С.И. Платов, М.В. Харченко, О.Р. Латыпов ИССЛЕДОВАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ГРАФИТИЗИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА ЧУГУНА КАРБИДОМ КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОТЛИВОК ИЗ СЕРОГО ЧУГУНА	310



104.	Хасанова Д.А., Д.В. Гундеров, Астанин Вас.Вл., Чуракова А.А., Базлов А.И. ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ С ИСХОДНО РАЗНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИЕЙ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ	313
105.	Попов А.А., Болдин М.С., Нохрин А.В., Ланцев Е.А. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ СПЕКАНИЯ И ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ	316
106.	С.Н. Сергеев, И.М. Сафаров, А.П. Жилиев, Р. М. Галеев, С. В. Гладковский, Д. А. Двойников СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 05Г2МФБТ ПОСЛЕ РАЗНЫХ РЕЖИМОВ ПРОКАТКИ	319
107.	Ланцев Е.А, Нохрин А.В, Болдин М.С., Малехонова Н.В., Андреев П.В., Сметанина К.Е., Попов А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА В СОСТАВЕ СВЕРХНИЗКОКОБАЛЬТОВЫХ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ	322
108.	Е.Ю. Классман, В.В. Астанин, Р.Я. Лутфуллин ЭФФЕКТ ДЕФОРМАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО СТАРЕНИЯ В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ22 С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ	325
109.	А. Ф. Ишанкулов, Р. Р. Шамилов, Ю. Г. Галяметдинов, Н. К. Мухамадиев МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГИБРИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdSe/ZnS И ИХ РАЗМЕРНО–ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	328
110.	А. Х. Валеева, Р. Р. Ильясов, И. Ш. Валеев, О. Ш. Ситдииков, М. В. Маркушев СТРУКТУРА И ТВЕРДОСТЬ НИКЕЛЯ ПОСЛЕ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ С РАЗЛИЧНОЙ ЭНЕРГИЕЙ	331
111.	Даниленко В.Н., Киеккужина Л.У., Мулюков Р.Р. МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МЕТАЛЛОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА АІ-НЬ ПОЛУЧЕННОГО ДЕФОРМАЦИЕЙ СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	334
112.	Л.Р. Сафина, Ю.А. Баимова АНАЛИЗ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА НИКЕЛЬ-ГРАФЕН ПОЛУЧЕННОГО РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ ОБРАБОТКИ	337

113.	Ланцев Е.А, Нохрин А.В, Малехонова Н.В., Болдин М.С., Андреев П.В., Сметанина К.Е. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ЧИСТОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА	340
114.	Киеккужина Л.У., Нурджанов Т.Б., Решетников Е. А., Усманов Р.Р., Назаров К.С., Хисамов Р.Х., Даниленко В.Н. ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ Al-X (X=Cu, Fe, Ti)	343
115.	Я.С. Шадрина, А.В. Нохрин, В.И. Копылов, А.А. Бобров, В.Н. Чувильдеев ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Al-0.5Mg-Sc	346
116.	Р.Х. Хисамов, А.А. Кистанов, К.С. Назаров, С.В. Дмитриев, Р.Р. Мулюков РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЙ	349
117.	А.А. Мурашов, Н.Н. Берендеев, А.В. Нохрин, Я.С. Шадрина ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ КОРРОЗИОННО-УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПТ-3В И ПТ-7М ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ	352
118.	О.Э. Латыпова, О.Ш. Ситдилов, Е.В. Автократова, М.В. Маркушев ПОЛУЧЕНИЕ И СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1570С С БИМОДАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ	355
119.	К.Е. Сметанина, П.В. Андреев, Е.А. Ланцев, М.М. Востоков ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА	358
120.	Р.Р. Загитов, О.Ш. Ситдилов, Е.В. Автократова, М.В. Маркушев ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Al-3%Cu ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ	361
121.	О. Ахмадкулов, В.С. Комаров, А.В. Коротичкий, С.П. Галкин, В.А. Андреев, В.А. Шереметьев, С.Д. Прокошкин ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СПЛАВА Ti-Zr-Nb С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ	364
122.	Б.И. Атанов, О.Ш. Ситдилов, Е.В. Автократова, М.В. Маркушев МЕХАНИЗМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЗЕРЕН В Al-Mg-Sc-Zr СПЛАВЕ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ	367

123.	Т.О. Теплякова, Д.В. Попова, С.Д. Прокошкин, А.С. Конопацкий ПОЛИОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Ti-18Zr-15Nb МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	370
124.	Л.Х. Рысаева, Р.Т. Мурзаев, Д.У. Абдуллина, Е.А. Корзникова, С. В. Дмитриев МЕХАНИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПУЧКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ПОПЕРЕЧНОМ СЖАТИИ	373
125.	А.И. Клявлиная, Л. Х. Рысаева, Ю.А. Баимова ДИНАМИКА ДИСЛОКАЦИОННЫХ ДИПОЛЕЙ В ГРАФЕНЕ В ТЕПЛОМ РАВНОВЕСИИ	376
126.	Р.И. Зайнуллин, А.А. Ганеев, Р.В. Шахов, Ш.Х. Мухтаров, В.М. Имаев МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА, ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОГО ЭЛЕМЕНТАМИ ЗАМЕЩЕНИЯ	379
127.	П.В. Полякова, Ю.А. Баимова ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЫ МЕДЬ-АЛЮМИНИЙ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	382
128.	Р.В. Шахов, К.Ш. Мухтарова, А.А. Ганеев, Ш.Х. Мухтаров, В.М. Имаев ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДЕФОРМАЦИОННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА СДЖС-15	385
129.	И.Т. Амангулова, Т.И. Шарипов АСМ- И СТМ- ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОДНОЦЕПОЧЕЧНЫХ ДНК С ГОМОНУКЛЕОТИДНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬЮ, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ СЕРЕБРА	388
130.	Тулупова О.П., Круглов А.А., Олимпиева Н.В., Ганиева В.Р., Еникеев Ф.У. СВЕРХПЛАСТИЧЕСКАЯ ФОРМОВКА ПОЛУСФЕР ИЗ МАГНИЕВОГО СПЛАВА AZ61	391
131.	Х.М. Саидов, Н.К. Мухамадиев СИНТЕЗ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ НЕКОТОРЫХ d-ЭЛЕМЕНТОВ	394
132.	Зайнуллина Л.И., Александров И.В. РЕНГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu-Zn, ПОДВЕРГНУТЫХ РКУП И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПРОКАТКЕ	397
133.	Ж.Р. Узоков, Н.К. Мухамадиев СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЗОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ДИОКСИДА ТИТАНА	400

134.	М.М. Абрамова, Э.Р. Туктамышева, Ю.Б. Сабурова, Н.А. Еникеев ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ 110X18M	403
135.	Н.Н. Биккулова, А.Р. Курбангулов, Л.В. Цыганкова, Г.Р. Акманова, Д.И. Сафаргалиев МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ Cu-Se	406
136.	А.Р. Курбангулов, Н.Н. Биккулова, Л.В. Цыганкова, Г.Р. Акманова, Д.И. Сафаргалиев КОМПЬЮТЕРНЫЙ ДИЗАЙН СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ, МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕЛЛУРИДА МЕДИ	409
137.	Г.Ф. Гилязова, Т.И. Шарипов ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ЕДИНИЧНЫХ МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ, ОСАЖДЕННЫХ НА СЛЮДУ	412

*Научное издание*

**Открытая школа-конференция стран СНГ  
«УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ  
И НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ»**

**05-09 октября 2020 года  
Уфа, Республика Башкортостан, Россия**

**СБОРНИК ТРУДОВ**

*Публикуется с представленных авторами оригиналов*

*Лицензия на издательскую деятельность  
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

Подписано в печать 28.09.2020 г. Формат 60x84/8.  
Усл. печ. л. 24,67. Уч.-изд. л. 25,74.  
Изд. № 81. Заказ 310.

*Редакционно-издательский центр  
Башкирского государственного университета  
450076, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32.*

*Отпечатано на множительном участке  
Башкирского государственного университета  
450076, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32.*