НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ

Актуальные проблемы прочности

Под редакцией
члена – корреспондента НАН Беларуси
В.В.Рубаника

Минск
УП «ИВЦ Минфина»
2022

УДК 539.4+620.22

Актуальные проблемы прочности / А. В. Алифанов [и др.] ; под ред. В.В. Рубаника. – Минск : УП «ИВЦ Минфина», 2022. – 540 с. – ISBN 978-985-880-240-0

В монографии опубликованы результаты исследований конструкционных, функциональных и «smart» материалов. Представлены инновационные разработки в области материаловедения. Обсуждены механизмы формирования структуры, результаты исследования фазовых состояний и дефектной субструктуры материалов, а также влияние воздействия мощных ультразвуковых колебаний, электромагнитного излучения, интенсивной пластической деформации на свойства различных материалов.

Книга предназначена для широкого круга специалистов: научных работников, инженеров, а также преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области материаловедения и физики конденсированного состояния.

Табл. 82. Ил. 370. Библиограф.: 1194 назв.

Авторский коллектив:
Алифанов А.В., Андреев В.А., Артемьев А.А., Артемьев Ю.М., Атрошенко С.А., Бабич В.Е., Бадреддин Меджбур, Басинюк В.Л., Белоцерковский М.А., Березнер А.Д., Блинова Е.Н., Варюхин В.Н., Веремейчик А.И., Вершина Г.А., Винокуров С.А., Витязь П.А., Возняковский А.А., Возняковский А.П., Восмериков С.В., Григорович К.В., Григорьева Т.Ф., Давыдкин В.Н., Девяткина Е.Т., Дёма Р.Р., Драгошанский Ю.Н., Дубенец С.С., Егоров А.Р., Жорник В.И., Карелин Р.Д., Квашнин В.И., Кийко В.М., Киселева Т.Ю., Классен Н.В., Клубович В.В., Ковалёва С.А., Кожевникова Г.В., Комаров В.С., Коржов В.П., Короткевич С.В., Костюкевич П.А., Критченков А.С., Кузей А.М., Кулак М.М., Курилёнок А.А., Курлов В.Н., Лазарева Е.В., Лебедев В.Я., Леванцевич М.А., Ляхов Н.З., Малашенко В.В., Малашенко Т.И., Малеронок В.В., Марукович Е.И., Махмудов Х.Ф., Митюк В.И., Мишин В.М., Николайчик Ю.А., Овчинников В.И., Овчинников Е.В., Орехов А.В., Павилайнен Г.В., Панин С.В., Панкратов Н.Ю., Петков В.П., Платов С.И., Пудов В.И., Рассадина Т.В., Реут Л.Е., Рубаник В.В. мл., Рубаник В.В., Савенков Г.Г., Сазонов М.И., Сангаа Д., Саркисян С.О., Смаковский М.С., Соловьёва Ю.В., Сосновский И.А., Старенченко В.А., Стеценко А.В., Стеценко В.Ю., Стрюков Д.О., Судник Л.В., Сурсаева В.Г., Талако Т.Л., Удалова Т.А., Урбанович В. С., Федоров В.А., Филиппова В.П., Хвисевич В.М., Хина Б.Б., Хоу Ябо, Хубиев О.М., Цебрук И.С., Ционенко Д.А., Черепанов Д.Н., Шиховцов А.А., Эйсымонт Е.И., Якубовская С.В.,Янушкевич К.И.

Рецензенты:

Мышкин Н.К. - академик Национальной академии наук Беларуси,
доктор технических наук, профессор (Гомель, Беларусь);
Бетехтин В.И.- доктор физико-математических наук, профессор (Санкт-Петербург, Россия).

ISBN 978-985-880-240-0

© Институт технической акустики НАН Беларуси, 2022

Глава 1 ГИСТЕРЕЗИС ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ПРИ РОСТЕ ЗЁРЕН В ЦИНКЕ

Сурсаева В.Г.
Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия
sursaeva@issp.ac.ru

Введение

Hysteresis в переводе с греческого языка означает отстающий, запаздывающий. Наиболее часто с гистерезисом имеют дело в физике. Мы же поставили задачу показать, что он существуют и в материаловедении на внутренних поверхностях раздела - границах зёрен.

Для гистерезиса характерна неодинаковость траекторий между крайними состояниями. Гистерезис зернограничной подвижности — неоднозначная петлеобразная зависимость зернограничной подвижности от обратной температуры при её циклическом изменении. Вне зоны гистерезиса, которая ограничена верхней и нижней точками смыкания петли гистерезиса, наблюдается совпадение значений зернограничной подвижности от обратной температуры.

Зернограничное движение зависит от многих параметров, поэтому гистерезис может быть вызван взаимодействием с поверхностью образца, взаимодействием с примесью, сменой механизма зернограничного движения, изменением формы движущейся границы, фазовыми превращениями на границах зёрен.

Чтобы убрать влияние поверхности (влияние канавки термического травления), мы на этапе постановки методики выполнили ряд необходимых требований. Чтобы избежать влияния примеси мы работали с очень чистым цинком 99,9995 ат%. Есть два подхода к изучению процесса роста зёрен. В первом случае в качестве объектов исследования можно использовать поликристаллические микроструктуры, находить в них случайные интересные для нас зернограничные объекты и изучать их движение. Если повезёт, то можно наткнуться на интересные. Мы выбрали другой подход, в котором мы можем прогнозировать результаты, контролируя практически все параметры эксперимента. Он состоит из двух этапов. Изготовление индивидуальных границ с интересными для нас зернограничными дефектами посредством выращивания из расплава бикристаллов и трикристаллов с заранее заданными зернограничными параметрами – это первый этап. Второй этап включает исследование in-situ движения индивидуальных границ и индивидуальных тройных стыков в ходе изотермического отжига в поляризованном свете оптического микроскопа

Границы зёрен при определённых температурах подвергаются зернограничным фазовым превращениям. Известно, что фазовые переходы, как правило, демонстрируют гистерезис. Мы решили изучать гистерезис зернограничной подвижности, так как при фазовых переходах меняется структура границ, а это должно сказываться на подвижности. Чтобы понять, как влияет структура границ и фазовые переходы на границах на гистерезис, остановимся кратко на том, что нам известно в общих чертах об этих явлениях.

Зернограничные фазовые переходы

Известно, что на границах зёрен имеют место фазовые переходы фасетирования - дефасетрования, фазовые переходы огрубления (фазовые переходы появления и исчезновения зернограничных рёбер), фазовые переходы упорядоченной структуры границы в неупорядоченную [1].

В процессе фазового перехода «упорядоченная – разупорядоченная граница» дальний порядок в структуре границы исчезает полностью или частично. О фазовых переходах «упорядоченная– неупорядоченная зернограничная структура» можно получить информацию или из прямых наблюдений в электронном микроскопе, или из анализа температурной зависимости подвижности. При этом энтальпию активации

можно определить численно, если выделить на конкретном температурном интервале линейную зависимость зернограничной подвижности и связать такую зависимость с каким-либо процессом на границе.

В процессе фазового перехода огрубления исчезает или появляется зернограничное ребро. О фазовых переходах огрубления получают информацию следя за изменением формы границы зерна в ходе её движения, а также по изломам на температурной зависимости подвижности. В процессе фазового перехода фасетирования на первоначально гладкой границе появляется плоский сегмент, ограниченный зернограничными рёбрами. О фазовых переходах фасетирования получают информацию следя за изменением формы границы зерна в ходе её движения, а также по изломам на температурной зависимости подвижности. Зернограничные фазовые переходы фасетирования связаны с кристаллографическими особенностями границ зёрен, с появлением свехрешеток, общих для решеток двух соседних кристаллов, вблизи так называемых разориентаций совпадения (РСУ- решётки совпадающих узлов). Объёмную долю совпадающих узлов принято обозначать через Σ^{-1}, где Σ число узлов в элементарной ячейке РСУ. Границы с высокой долей совпадающих узлов принято называть особыми, так как они проявляют особые свойства, а именно высокую подвижность и склонность к зернограничному фасетированию. С повышением Σ термическое разупорядочение приводит к исчезновению упорядоченной структуры границы и её особых свойств при всё более низких температурах. О фазовых переходах фасетирования получают информацию следя за изменением формы границы зерна в ходе её движения, а также по изломам на температурной зависимости подвижности.

Микроструктура представляет собой сложное образование из границ зёрен и тройных стыков. Границы зёрен в свою очередь состоят из искривлённых и плоских участков (фасеток) границ и переходов между ними, которые условно можно назвать рёбрами.

О границах зёрен мы многое уже знаем из своих экспериментальных исследований: Главный вопрос – физическая природа гистерезиса. Чтобы понять её надо выяснить, что влияет на гистерезис.

Влияние угла разориентации границ наклона $[10\bar{1}0]$ на гистерезис зернограничной подвижности. В качестве материала исследования был выбран чистый цинк 99,999%. Благодаря оптической анизотропии цинка можно изучать с помощью поляризованного света в оптическом микроскопе не только смещение границы, но и её форму. Экспериментальная методика изготовления плоских бикристаллов толщиной 1 мм детально излагается в работах [2,3]. Чтобы вызвать движение границы зёрен мы использовали процесс миграции границы с постоянной капиллярной движущей силой в форме четверть петли и в форме полупетли, которая определяется шириной среднего зерна и задается при приготовлении бикристаллов. В представленной серии экспериментов ширина зерна для четверть петли составляла 300 мкм и 600 мкм для полупетли. В ходе высокотемпературного отжига смещение и форма зернограничной полупетли фиксировались *in-situ* с использованием поляризованного света в оптическом микроскопе в температурном интервале 300 ÷ 410°C. Стабильность поддержания температуры в ходе эксперимента была ±0.5°C. Для изотермических отжигов применялась схема ступенчатого нагрева и ступенчатого охлаждения на 5÷10°C. Каждый изотермический отжиг продолжался 60÷300 сек. За это время не успевает вырасти канавка термического травления. Температура в высокотемпературной приставке к микроскопу стабилизировалась в течение нескольких секунд, так как сконструированная нами нагревательная ячейка для наблюдения процесса миграции под микроскопом in-situ была маломощная (меньше 50ватт) и безэнерционная. Скорость увеличения температуры составляла 8°/сек, а охлаждения 4°/сек. Были изготовлены высокоподвижные границы, чтобы было достаточно экспериментальных точек при измерении положения границы с целью получения зависимости смещения границы от времени. Доказательством стационарности процесса является линейная зависимость смещения от времени и

неизменность геометрической формы границы в ходе изотермического отжига в течении времени наблюдения. Отжиги проводили в защитной атмосфере чистого аргона, что предохраняло образцы от окисления. Полученные *in-situ* изображения границы анализировались с целью определения зависимостей от времени смещения границы Δx, длины фасетки *l* и угла в вершине полупетли Θ.

В наших экспериментах мы использовали понятие приведенной подвижности границы **A**

$$A \equiv \frac{va}{2} = m\sigma = A_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (1)$$

где *H* - энтальпия активации и A_0 - предэкспоненциальный фактор, σ - зернограничная энергия и *a* – ширина исчезающего зерна. Подвижность рассчитывалась как отношение скорости *v* к движущей силе *P*. Для случая бикристалла в форме полупетли движущая сила постоянна и *составляет* σ */ a /2.* На всех приведенных в главе рисунках значения соответствуют данным, полученным в ходе изотермических отжигов. Изотермические отжиги проводилось по схеме ступенчатого нагрева или ступенчатого охлаждения, величина изменения температуры составляла 5-10С. Точки (●) соответствуют схеме ступенчатого нагрева, а точки (■) соответствуют схеме ступенчатого охлаждения.

В качестве объекта исследования была выбрана граница наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° (Σ = 15). Выбор обусловлен тем, что зависимость зернограничной подвижности от обратной температуры для этой границы демонстрирует также нелинейный характер. Ни фасеток, ни зернограничных рёбер не наблюдалось в оптический микроскоп. Поэтому мы предположили, что нелинейный характер зернограничной подвижности от обратной температуры обусловлен фазовым переходом «упорядоченная – неупорядоченная структура» границы.

На Рис.1 и Рис.2 представлены видеокадр и схема исследуемого бикристалла, а на Рис.3 и Рис. 4 температурные зависимости угла между движущимся и неподвижным сегментами и зернограничной подвижности границы наклона $[10\bar{1}0]$ в форме четверть петли с углом разориентации 30°. На Рис.3 гистерезис угла между движущимся и неподвижным сегментами границы составляет по шкале «угол» 20 градусов, а по шкале «температура» 80С. На температурной зависимости подвижности (точки 1-12) на Рис. 4 можно выделить два участка. Исходное значение соответствует точке 1. При отжигах 1-8 значения подвижности практически не меняются. Затем наблюдается резкое увеличение подвижности на два порядка при отжигах 8-12. Если ступенчатый нагрев сменить ступенчатым охлаждением, видно, что линия зернограничной подвижности идёт значительно выше, чем при ступенчатом нагреве. Можно выделить два участка с разным наклоном температурной зависимости подвижности. При отжигах 12-17 значения подвижности практически не меняются. Затем наблюдается резкое снижение подвижности на полтора порядка при отжигах 17-23. Заметим, что линии зернограничной подвижности, полученные по схеме ступенчатого нагрева и охлаждения, идут параллельно со смещением по температуре на 80°С, а по подвижности на 2 порядка.

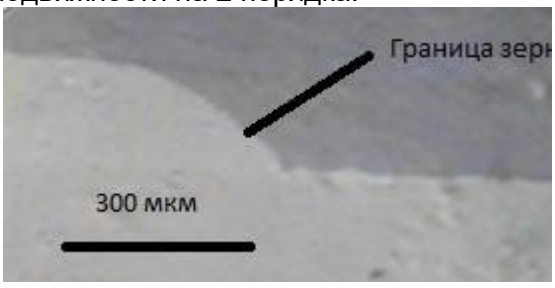


Рисунок 1 - Видеокадр бикристала с границей наклона $[10\bar{1}0]$ и углом разориентации 30° в форме четверть петли

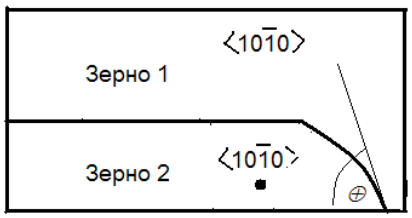


Рисунок 2 - Схема бикристалла в форме четверть петли

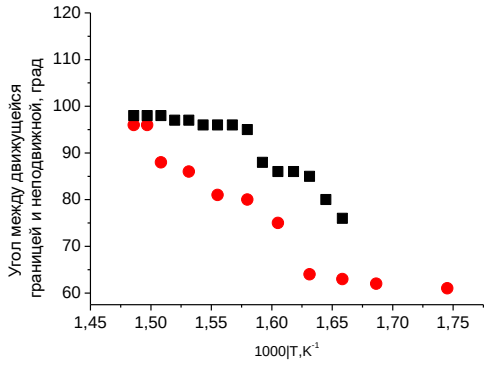


Рисунок 3 - Температурная зависимость угла между движущимся и неподвижным сегментами четверть петди с границей наклона $[10\bar{1}0]$ 30°

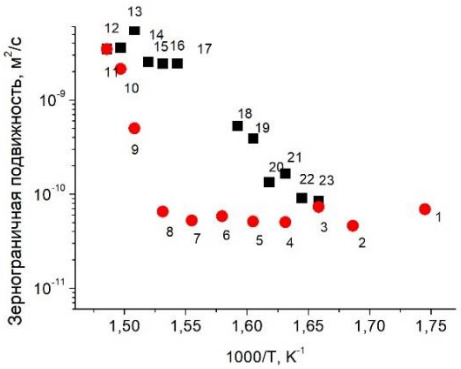


Рисунок 4 - Температурная зависимость подвижности четверть петди с границей наклона $[10\bar{1}0]$ и углом разориентации 30°

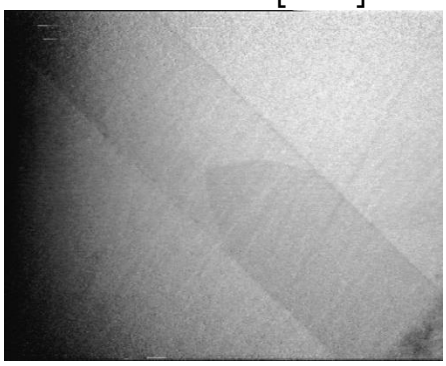


Рисунок 5 - Видеокадр бикристалла с границей наклона $[10\bar{1}0]$ 53° в форме полупетли и ребром в вершине полупетли. Ширина зерна 600 мкм.

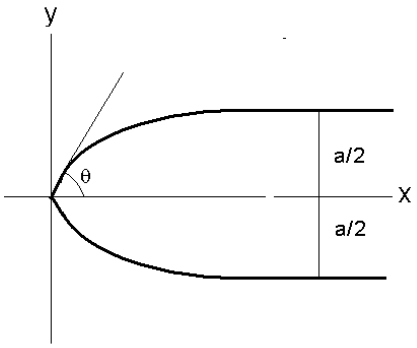


Рисунок 6 - Геометрия зернограничной полупетли с ребром.

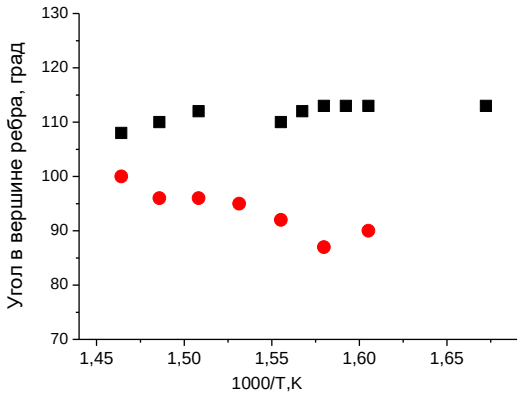


Рисунок 7 - Температурная зависимость угла в вершине полупетли с границей наклона $[10\bar{1}0]$ 53°.

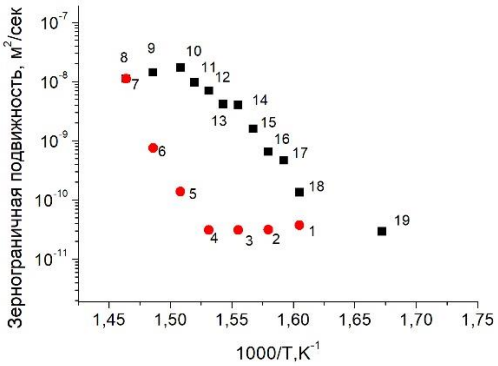


Рисунок 8 - Температурная зависимость подвижности полупетли с границей наклона $[10\bar{1}0]$ 53°.

Далее в качестве объекта исследования была выбрана граница наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 53° (Σ = 9). Выбор обусловлен тем, что на зависимости зернограничной подвижности от обратной температуры для этой границы также наблюдалась нелинейность. Но в данном случае в вершине зернограничной петли наблюдалось зернограничное ребро.

Мы предположили, что нелинейный характер зернограничной подвижности от обратной температуры для этой границы обусловлен фазовым переходом огрубления. На Рис.5 и Рис.6 представлены видеокадр и схема исследуемого бикристалла, а на Рис.7 и Рис.8 температурные зависимости угла в вершине ребра и зернограничной подвижности границы наклона $[10\bar{1}0]$ в форме полупетли с углом разориентации 53°. На Рис.7 гистерезис угла между движущимся и неподвижным сегментами границы по виду отличается от гистерезиса на Рис.3. Возможно, что верхняя и нижняя ветви гистерезиса смыкаются за пределами исследуемого температурного интервала. Заметим, что линии зернограничной подвижности, полученные по схеме ступенчатого нагрева и охлаждения, идут параллельно со смещением по температуре на 55°С, а по подвижности три порядка.

Предполагается, что гистерезис зернограничной подвижности границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° вызван фазовым переходом «разупорядоченнаям - упорядоченная структура» границы. Гистерезис зернограничной подвижности границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 53° возможно вызван фазовым переходом огрубления, поскольку визуально меняется форма, исчезает зернограничное ребро, и гистерезис угла отличается как качественно, так и количественно от гистерезиса угла, предположительно вызванного фазовым переходом «упорядоченная – неупорядоченная структура» границы. Можно сделать вывод, что изменение угла разориентации вокруг оси $[10\bar{1}0]$ вызывает изменение типа зернограничного фазового перехода

1. Температура фазового перехода «упорядоченная структура – неупорядоченная структура» границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° лежит в интервале 330÷380С. Рис.4.
2. Смещение зернограничной подвижности по шкале «температура» границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 30° составляет 50С. Рис.4.
3. Отношение значений подвижности на верхней линии гистерезисной петли к значению подвижности на нижней линии при одной и той же температуре меняется в интервале 1÷100. Рис.4.
4. Температура фазового перехода огрубления границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 53°лежит в интервале 350÷380С. Рис.8.
5. Смещение зернограничной подвижности по шкале температура границы наклона $[10\bar{1}0]$ с углом разориентации 53°составляет 30С. Рис.8.
6. Отношение значений подвижности на верхней линии гистерезисной петли к значению подвижности на нижней линии при одной и той же температуре лежит в интервале 1÷1000. Рис.8.

Параметры гистерезиса, предположительно вызванные разными фазовыми переходами, отличаются.

1. Температурный интервал фазового перехода «упорядоченная – неупорядоченная структура» шире (50С), чем фазовый переход огрубления (30С). [4,5]
2. Однако при фазовом переходе «упорядоченная – неупорядоченная структура» подвижность изменяется на два порядка, а при фазовом переходе огрубления на три порядка. [4,5]

Таблица 1 - Параметры гистерезиса зернограничной подвижности границ наклона $[10\bar{1}0]$ в цинке

Угол разориентации	Табличный угол разориентации [6]	Σ Обратная доля совпадающих узлов [6]	Смещение зернограничной подвижности по шкале температура	Отношение значений подвижности на верхней линии к значению подвижности на нижней линии при каждой температуре	Температурный интервал предполагаемого фазового перехода
30	29.9 (+0.2, -0.2)	15	50С	1÷100	330÷380С
53	56..(+0,6 -0.1)	9	30С	1÷1000	350÷380С

Влияние зернограничного фазового перехода фасетирования на гистерезис зернограничной подвижности.

В процессе фазового перехода фасетирования на первоначально гладкой границе появляется плоский сегмент (фасетка), ограниченный зернограничными ребрами. Рис.9 и Рис.10.

Температурные зависимости длины фасетки и зернограничной подвижности при ступенчатом изотермическом отжиге для границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 84° приведены на Рис.11 и Рис.12, соответственно.

При температурах отжигов 1-7 (Рис.11) длина фасетки уменьшается. При 410°С фасетка все еще не исчезает, а ее длина составляет половину первоначальной. Можно предположить, что фасетка исчезнет при температуре выше 410°С. При смене ступенчатого нагрева ступенчатым охлаждением длина фасетки увеличивается, причем до значительно больших значений, чем при ступенчатом нагреве до той же температуры. Смещение по температуре составляет 20°С. Различие в длине фасетки проявляются при температуре 385°С. Различие в подвижности границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 84° проявляются при 390°С (Рис.12). Её подвижность при ступенчатом охлаждении выше, чем при ступенчатом нагреве. Смещение по температуре составляет 20°С. Соотношение значений подвижности при охлаждении и нагреве в исследуемом интервале температур составляет 1÷10. Температурные зависимости длины фасетки и зернограничной подвижности при ступенчатом изотермическом отжиге для границы наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 86° приведены на Рис.13 и Рис.14, соответственно. Точки на рисунках характеризуют равновесное состояние системы. При изотермическом отжиге по схеме ступенчатого нагрева (точки 1-6 на Рис.13) длина фасетки уменьшается до полного исчезновения при 405°С. Фасетка растет при смене ступенчатого нагрева ступенчатым охлаждением, причем в большей степени, чем при ступенчатом нагреве (точки 7-13 на Рис.13). Смещение по температуре составляет 20 С. Аналогичное смещение по температуре характерно для гистерезиса зернограничной подвижности на Рис.14. Различие в подвижности проявляются при 370°С. Смещение по температуре составляет 20°С. Соотношение значений подвижности при охлаждении и нагреве в исследуемом интервале температур составляет 1÷10.

Согласно полученным результатам, подвижности изученных границ совпадают и параметры гистерезиса идентичные (Рис.12 и Рис.14): смещение подвижности по температурной шкале составляет 20°С, а ширина петли гистерезиса изменяется от 1

до 10. При этом температурные зависимости длины фасетки на этих границах различаются (рис.11 и рис.13), причем на границе с Σ11 (угол разориентации 84°) фасетка исчезает при температуре выше 410 °С, а на границе с Σ15 (угол разориентации 86°) – при 405 °С. Известно [1], что чем совершеннее граница (меньше значение Σ), тем при более высокой температуре исчезают ее особые свойства.

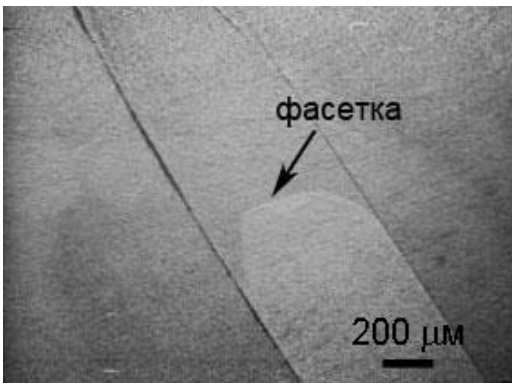


Рисунок 9 - Полупетля с границей наклона $[11\bar{2}0]$ и углом разориентации 84°

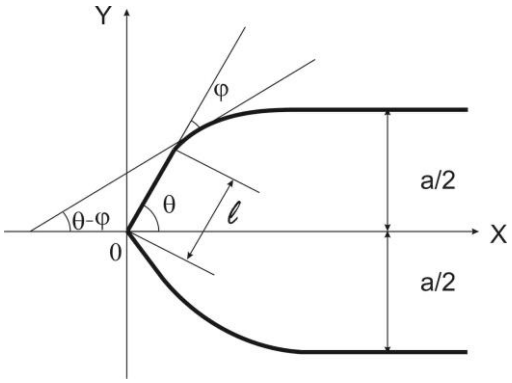


Рисунок 10 - Схема зернограничной полупетли с фасеткой и зернограничным ребром.

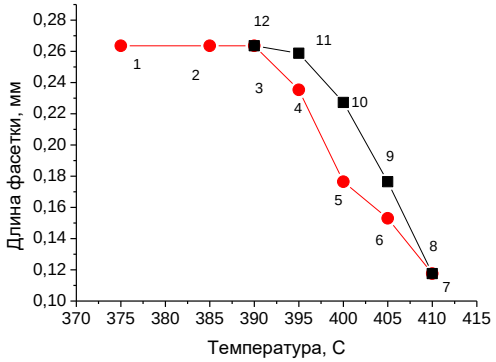


Рисунок 11 - Температурная зависимость длины фасетки на границе наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 84°

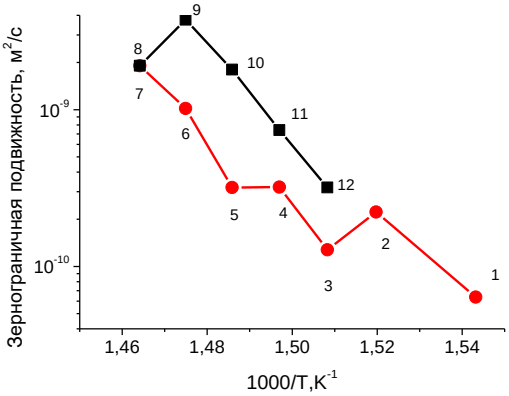


Рисунок 12 - Температурная зависимость зернограничной подвижности полупетли с фасеткой на границе наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 84°

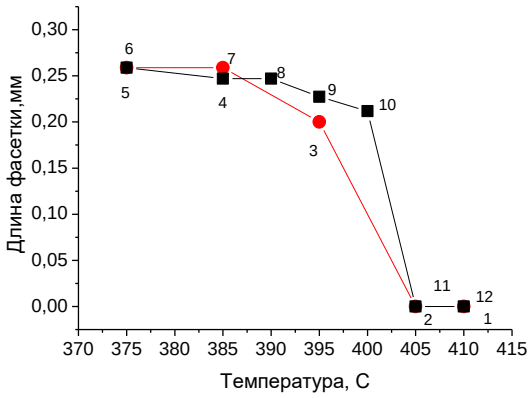


Рисунок 13 - Температурная зависимость длины фасетки на границе наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 86°

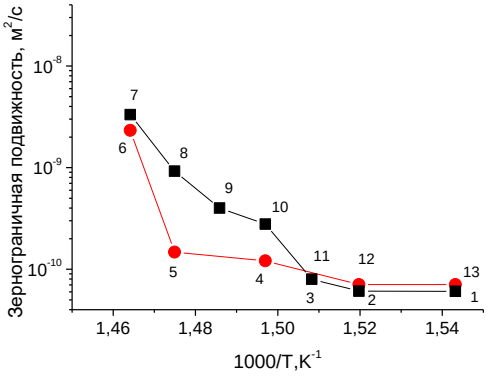


Рисунок 14 - Температурная зависимость зернограничной подвижности полупетли с фасеткой на границе наклона $[11\bar{2}0]$ с углом разориентации 86°

Экспериментальные данные настоящей работы показывают, что чем совершеннее граница, тем выше температура фазового перехода фасетирование–дефасетирование.

Температурные зависимости зернограничной подвижности демонстрируют нелинейное поведение (рис.12 и рис.14).

Нелинейный вид температурной зависимости подвижности (рис.12 и рис.14). связан с нелинейным изменением длины фасетки в процессе ступенчатого нагрева и ступенчатого охлаждения (рис.11 и рис.13). Следует отметить, что для ранее изученных нефасетированных границ и границ общего типа температурные зависимости подвижности спрямлялись в координатах *A*–1/*T* во всем исследованном температурном интервале [7].

Мы пришли к заключению, что

1. Изменение размера фасетки приводит к отклонению от линейной температурной зависимости зернограничной подвижности индивидуальных специальных границах наклона $[11\bar{2}0]$ с фасеткой. [8,9].

2. Экспериментально наблюдаемый гистерезис температурной зависимости длины фасетки и зернограничной подвижности обусловлен зернограничным фазовым переходом фасетирование–дефасетирование [8,9].

Гистерезис подвижности тройных стыков

Учёные так и не могут пока получить ответ, являются ли свойства тройного стыка проявлением внутреннего состояния или являются свойствами или комбинацией свойств составляющих его границ. Так как тройной стык является соединением трёх границ, то естественно ожидать появления гистерезиса при исследовании свойств тройных стыков. Исследование явления гистерезиса подвижности тройного стыка помогает частично ответить на этот вопрос.

Работа выполнена на индивидуальных специально изготовленных тройных стыках. Выбор кристаллографических характеристик стыков обусловлен тем, что мы хотели изучить движение стыков по стыковой кинетике, а также претерпевающих переход от стыковой кинетики к граничной с повышением температуры. Исследованные стыки образованы границами наклона $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ и с углами разориентации, указанными в Таблице 2. Для сравнения изготовлены стыки, образованные границами наклона $[10\bar{1}0]$, в которых третья достраиваемая граница малоугловая. Тройной стык прямолинеен и направлен перпендикулярно плоскости рисунка. Вдали от тройного стыка все три границы плоские, параллельны между собой и также перпендикулярны плоскости рисунка. Конфигурация двумерная (рис.15). Подвижность тройного стыка рассчитывалась исходя из экспериментально измеренных значений скорости движения системы границ с тройным стыком в соответствии с формулой [10]:

$$A_{TC} \equiv \frac{V \cdot a}{2\cos\theta - \sigma_3/\sigma} = m_{TC}\sigma_{ГЗ}a = A_{0TC}\exp(-\frac{H_{TC}}{kT}) \qquad (2)$$

где A_{TC} и $A_{ГЗ}$ – приведенные подвижности тройных стыков, H_{TC} – энтальпии активации, угол в вершине тройного стыка Θ, α - ширина среднего зерна, V экспериментально измеренная скорость движения системы границ с тройным стыком, $\sigma_{ГЗ}$- зернограничная энергия. Параметр торможения Λ определялся как $A_{TC}*a$ / $A_{ГЗ}$. Значения Λ=0.1÷5 соответствуют стыковой кинетике, а значения Λ выше значения 5 определяют граничную кинетику.

Результаты можно разделить на две группы.

1. Движение тройного стыка осуществлялось в режиме *стыковой* кинетики, т.е. достройка третьей границы являлась лимитирующей стадией процесса (рис.16-18).

2. Движение тройного стыка демонстрирует два режима. При низких температурах наблюдается движение по стыковой кинетике, а при высоких температурах по граничной (рис.19).

При движении по стыковой кинетике (рис. 16-18) значения параметра торможения Λ не превышают значения 2. Таблица 2. Тогда как при граничной кинетике параметр торможения может быть несколько десятков и сотен. Как видно из графиков температурной зависимости подвижностей тройного стыка (рис.16-18) на линейной зависимости не наблюдается гистерезис. Каждая указанная точка на температурной зависимости подвижности отвечает равновесному состоянию системы. Исходное значение соответствует точке 1. Заметим, что линии стыковой подвижности, полученные по схеме ступенчатого нагрева и охлаждения, совпадают в пределах ошибки эксперимента. Сравнивая значения параметра торможения для тройного стыка с достраиваемой малоугловой границей, видно, что он выше, чем для достраиваемой большеугловой границы. Значения подвижности для тройного стыка с достраиваемой малоугловой границей на два порядка выше, чем для достраиваемой большеугловой границы. Значения подвижности тройного стыка зависят от границ его составляющих. Значения подвижности тройного стыка для системы границ наклона $[11\bar{2}0]$ (рис.16) на два порядка ниже, чем для системы из границ наклона $[10\bar{1}0]$ (рис. 17).

На рис.19 приведена температурная зависимость подвижности тройного стыка с границами наклона $[10\bar{1}0]$ и углами разориентации боковых границ 20° и 40°, а достраиваемой третьей границы 60°. Значения подвижности, полученные при нагреве и охлаждении, отличаются на два порядка. На рис.20 представлена температурная зависимость параметра торможения тройным стыком Λ для этого стыка. Точки (■) соответствуют значениям параметра при стыковой кинетике, а точки (●) – значениям

Рисунок 15 - Видеокадр тройного стыка с границами наклона $[11\bar{2}0]$ и углами разориентации границ 30°, 30°, 60°. Ширина среднего зерна 300 мкм.

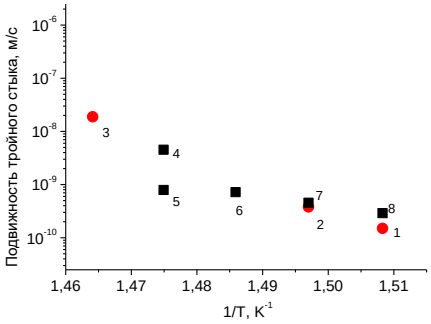


Рисунок 16 - Температурная зависимость подвижности тройного стыка с границами наклона θ и углами разориентации 30°, 30°, 60°.

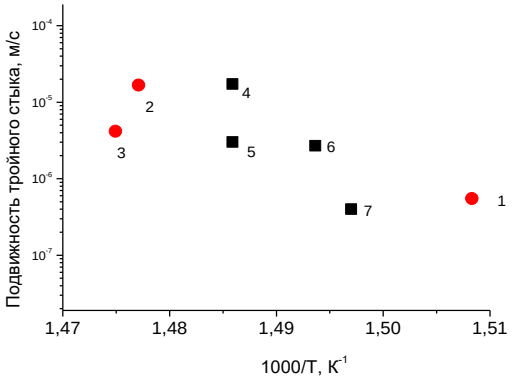


Рисунок 17 - Температурная зависимость подвижности тройного стыка с границами наклона $[11\bar{2}0]$ и углами разориентации 23°, 25°, 48 °

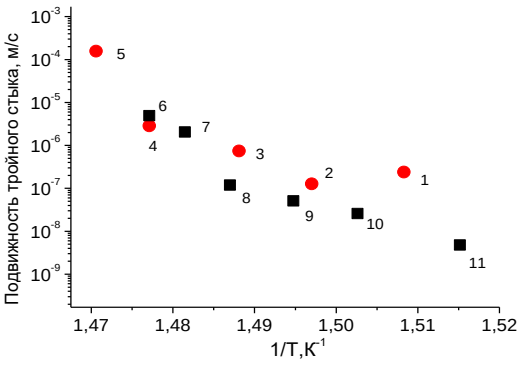


Рисунок 18 -Температурная зависимость подвижности тройного стыка с границами наклона $[11\bar{2}0]$ и углами разориентации 38°, 43°, 5°

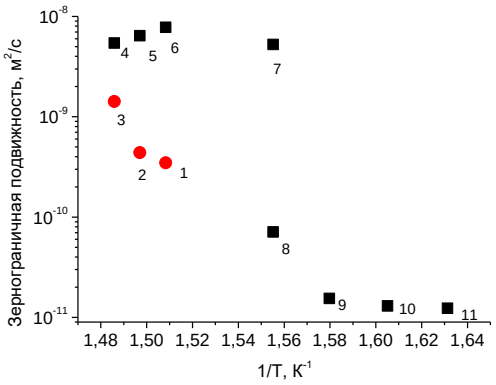


Рисунок 19 - Температурная зависимость подвижности с границами наклона $[11\bar{2}0]$ и углами разориентации 20°, 40°, 60°

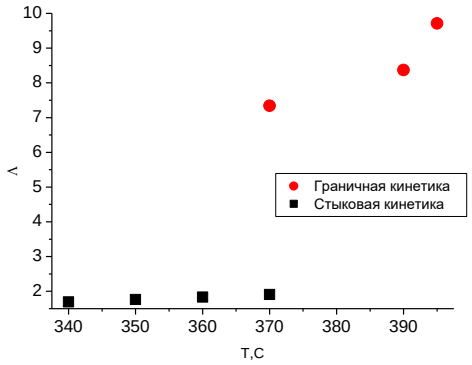


Рисунок 20 - Температурная зависимость параметра торможения тройным стыком с границами наклона $[11\bar{2}0]$ и углами разориентации 20°, 40°,60°

параметра при граничной кинетике. получены по схеме ступенчатого охлаждения. При температуре 370С наблюдается резкий скачок параметра торможения.

Таблица 2 - Характеристики исследованных тройных стыков.

Ось разориентации границ зёрен	Углы разориентации границ зёрен, °	Параметры достраиваемой границы	Температурный интервал исследования, С	Параметр торможения (Λ) тройным стыком	Энтальпия активации движения тройного стыка, Hст, эВ	Ширина среднего зерна, мкм
θ	30, 30, 60	θ 60°	380÷410	0.01÷ 0.2	6.4	400
$[11\bar{2}0]$	38, 43, 5	$[11\bar{2}0]$ 5°	380÷406	0.5÷5	9.8	115
$[11\bar{2}0]$	25, 23, 48	$[11\bar{2}0]$ 48°	380÷405	1.6÷2	3.2	200
$[11\bar{2}0]$	20, 40, 60	$[11\bar{2}0]$ 60°	340÷395	1÷2 7÷10	5.0	50

На температурной зависимости подвижности для системы границ наклона $[11\bar{2}0]$ и углами разориентации 20°, 40°,60° (Рис.19), полученной в ходе изотермических отжигов по схеме ступенчатого охлаждения (точки 4-11) можно выделить два участка. При отжигах 4-7 значения подвижности меняются незначительно. При отжигах 8-12 наблюдается резкое снижение подвижности на два порядка. Видно, что линия зернограничной подвижности идёт значительно выше, чем при ступенчатом нагреве. Заметим, что линии зернограничной подвижности, полученные по схеме ступенчатого нагрева (точки 1-3) и охлаждения (точки 4-8), идут параллельно со смещением по температуре на 30°С, а по подвижности на 1,5 порядка. Подобные зависимости экспериментально обнаружены на индивидуальных границах в бикристаллах в работах [7,8], в которых нелинейная зависимость зернограничной подвижности от обратной температуры отжига и несовпадение её значений при нагреве и охлаждении трактуется как гистерезис зернограничной подвижности.

На рис.20 приведена температурная зависимость параметра торможения Λ для системы границ наклона $[11\bar{2}0]$ и углами разориентации 20°, 40°,60°. При Т=370С значение параметра возрастает в несколько раз, что свидетельствует о кинетическом

переходе от стыковой кинетики к граничной. Эта же температура совпадает по значению с температурой начала петли гистерезиса на Рис. 19. Можно сделать заключение, что наблюдается гистерезис зернограничной подвижности при движении по граничной кинетике.

Естественно, встаёт вопрос, почему при движении тройного стыка наблюдается гистерезис зернограничной подвижности при движении по граничной кинетике и не наблюдается гистерезис стыковой подвижности при движении по стыковой кинетике. Предполагается, что при движении тройного стыка по граничной кинетике гистерезис обязан гистерезису границ. Обсуждать отсутствие гистерезиса при стыковой кинетике нет возможности, так как нет достоверных знаний о структуре тройного стыка

Мы пришли к заключению, что

1. Не наблюдается гистерезис подвижности при движении системы границ с тройным стыком по стыковой кинетике.
2. Наблюдается гистерезис подвижности при движении системы границ с тройным стыком по граничной кинетике. Делается предположение, что гистерезис вызван фазовым переходом фасетирования-дефасетирования с участием фасеток, не видимых в оптический микроскоп.

Характеристики исследованных тройных стыков тройных стыков с границами наклона $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$ представлены в Таблице 2 - 6.

Таблица 3 - Характеристики исследованных тройных стыков с границами наклона $[10\bar{1}0]$

Ось разориентации границ зёрен	Углы разориентации границ зёрен	Параметры достраиваемой границы	Температурный интервал исследования	Параметр торможения Λтройным стыком	Энтальпия активации движения тройного стыка, Hст, эВ	Ширина среднего зерна, мкм
$[10\bar{1}0]$	30°, 34°, 4°	$[10\bar{1}0]$ 3°	376÷406C	2÷7	6.4	70
$[10\bar{1}0]$	38°, 43°, 5°	$[10\bar{1}0]$ 5°	380÷406C	0.5÷5	9.8	115
$[10\bar{1}0]$	25°, 23°, 48°	$[10\bar{1}0]$ 48°	380÷405C	1.6÷2	3.2	200
$[10\bar{1}0]$	20°, 40°, 60°	$[10\bar{1}0]$ 60°	340÷395C	1÷2 7÷10	5.0	50

Таблица 4 - Характеристики исследованных тройных стыков с границами наклона $[11\bar{2}0]$

Ось разориентации границ зёрен	Углы разориентации границ зёрен	Параметры достраиваемой границы	Температурный интервал исследования	Параметр торможения Λтройным стыком	Энтальпия активации движения тройного стыка, Hст, эВ	Ширина среднего зерна, мкм
$[11\bar{2}0]$	30°, 30°, 60°	$[11\bar{2}0]$ 60°	380÷410C	0.01÷ 0.2	6.4	400

Характеристики исследованных тройных стыков, перемещающихся только по стыковой кинетике, для которых не обнаружен гистерезис подвижности представлены

в Таблице 6. Характеристики исследованного тройного стыка с границами наклона $[10\bar{1}0]$, демонстрирующего переход от стыковой кинетики к граничной представлены в Таблице 5. Определена температура перехода от стыковой кинетики к граничной для этого тройного стыка. Она составляет 370С (0.93 $T_{плавления}$) Смещение зернограничной подвижности по шкале температура для тройного стыка границами наклона $[10\bar{1}0]$ с углами разориентации 20°, 40°, 60° составляет 30С. Отношение значений подвижности на верхней линии гистерезисной петли к значению подвижности на нижней линии при одной и той же температуре составляет 1.5 порядка. Результаты дают основание утверждать, что подвижность тройного стыка определяется подвижностью границ при движении по граничной кинетике. Это означает, что тройной стык теряет свою идентичность при высоких температурах. [12,13]

Таблица 5 - Характеристики тройного стыка с границами наклона $[10\bar{1}0]$, демонстрирующего переход от стыковой кинетики к граничной

Ось разориентации границ зёрен	Углы разоориентации границ зёрен	Параметры достраиваемой границы	Температурный интервал исследования	Параметр торможения Λтройным стыком при стыковой кинетике	Параметр торможения Λтройным стыком при граничной кинетике	Энтальпия активации движения тройного стыка, Нст, эВ	Ширина среднего зерна, мкм
$[10\bar{1}0]$	20°, 40°,60°	$[10\bar{1}0]$60°	340÷395С	1÷2	7÷10	5.0	50

Чтобы сделать вывод о влиянии гистерезиса на рост зёрен, мы сделали экспериментальную оценку степени участия границ зёрен и тройных стыков в процессе роста зёрен.

Процессы роста зерен в поликристалле обусловлены движением его структурных составляющих: границ зерен и тройных стыков. Учитывая, что границы зерен и тройные стыки имеют различную структуру и свойства следует ожидать, что они будут участвовать в процессе роста зёрен с разной степенью влияния. Мы экспериментально оценили степень проявления важных свойств границ зёрен, таких как стационарность движения, склонность к фазовому переходу фасетирования, проявлению гистерезиса зернограничной подвижности при росте зёрен.

Таблица 6 - Характеристики тройных стыков, перемещающихся только по стыковой кинетике, для которых не обнаружен гистерезис подвижности.

Ось разориентации границ зёрен	Углы разоориентации границ зёрен	Параметры достраиваемой границы	Температурный интервал исследования	Параметр торможения Λтройным стыком	Энтальпия активации движения тройного стыка, Нст, эВ	Ширина среднего зерна, мкм
$[11\bar{2}0]$	30°, 30°, 60°	$[11\bar{2}0]$ 60°	380÷410С	0.01÷ 0.2	6.4	400
$[10\bar{1}0]$	30°, 34°, 4°	$[10\bar{1}0]$ 3°	376÷406С	2÷7	6.4	70
$[10\bar{1}0]$	38°, 43°, 5°	$[10\bar{1}0]$ 5°	380÷406С	0.5÷5	9.8	115
$[10\bar{1}0]$	25°, 23°, 48°	$[10\bar{1}0]$ 48°	380÷405С	1.6÷2	3.2	200

Анализируются результаты, полученные на индивидуальных специально изготовленных границах наклона $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ с углами разориентации зёрен в интервале 15÷90° и составленных из них тройных стыков.

Были изготовлены 95 индивидуальных границ в форме полупетли. Всего исследовано 90% объектов с особой структурой и 10% объектов со структурой общего типа. Из 95 границ только на 20 границах наблюдалось стационарное движение, можно было измерить подвижность и наблюдать фазовое превращение фасетирование-дефасетирование

Было приготовлены 59 границ наклона $[11\bar{2}0]$. Только на 13 наблюдалось стационарное движение, которое позволило нам получить количественные значения подвижности и энтальпии активации. На 22 границах наблюдалось фасетирование. Причём фасетки не всегда залегали вдоль плоскостей с высокой долей совпадающих узлов. Мы предполагаем, образование фасеток на движущейся границе определяется как равновесными (энергетическими факторами), так и неравновесными (кинетическими) факторами. На температурной зависимости подвижности зернограничной полупетли гистерезис наблюдается лишь на 4 границах. Мы предполагаем, что гистерезис вызван фазовым переходом фасетирования.

Было приготовлены 36 границ наклона $[10\bar{1}0]$, только на 7 наблюдалось стационарное движение, которое позволило нам получить количественные значения подвижности и энтальпии активации. На 2 границах лишь наблюдалось фасетирование. Это означает, что границы наклона $[10\bar{1}0]$ меньше склонны к фасетированию, чем границы наклона $[11\bar{2}0]$. На температурной зависимости подвижности зернограничной полупетли $[10\bar{1}0]$также наблюдается гистерезис на 2 границах. Предполагается, что он вызван зернограничным структурным фазовым переходом.

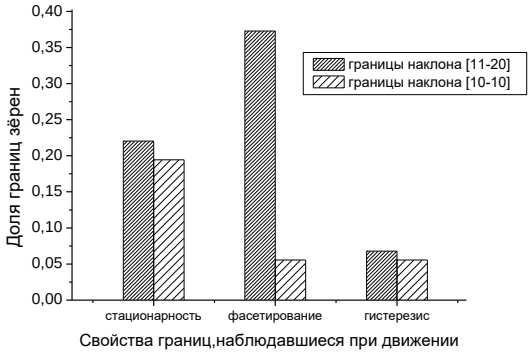


Рисунок 21 - Доля границ наклона $[11\bar{2}0]$ и $[10\bar{1}0]$ демонстрирующих стационарное движение, фасетирование и гистерезис

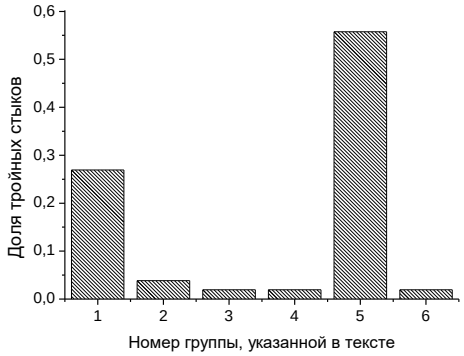


Рисунок 22 - Доля тройных стыков, принадлежащих к перечисленным в тексте группам тройных стыков

Такие свойства как стационарность движения, фасетирование и гистерезис на границах наклона $[11\bar{2}0]$ проявляются более ярко, чем на границах наклона $[10\bar{1}0]$. Особенно сильное различие наблюдается для явления фасетирования (рис.21).

Были проанализированы результаты, полученные на индивидуальных специально изготовленных тройных стыках.

Из огромного многообразия существующих в микроструктуре поликристалла тройных стыков были выбраны, специально приготовлены и изучены индивидуальные тройные стыки в форме полупетли, составленные из границ наклона. Такие стыки демонстрировали высокую подвижность, переход от стыковой кинетики к граничной при повышении температуры и гистерезис зернограничной подвижности. Естественно,

возникает вопрос, связана ли неоднородность микроструктуры с разной подвижностью границ зёрен или с разной подвижностью тройных стыков. Из наших оценок двумерных структур в цинке следует, что неоднородность состоит примерно из 100 зёрен. Поэтому были изготовлены 52 стыка.

Все исследованные тройные стыки можно разделить на 6 групп:

1. Стыки, которые не меняют при изотермическом отжиге ни положения, ни формы. Неподвижные стыки.

2. Стыки, которые меняют положение и форму при стационарном движении и описываются стыковой кинетикой $\Lambda \to 0$.

3. Стыки, которые меняют положение и форму при стационарном движении и описываются граничной кинетикой $\Lambda \to \infty$.

4. Стыки, которые меняют положение и форму при стационарном движении и при движении которых наблюдается переход от стыковой кинетики к граничной.

5.Стыки, которые меняют положение и форму при движении, но не описываются ни граничной кинетикой $\Lambda \to \infty$, ни стыковой кинетикой $\Lambda \to 0$.

6. Стыки, демонстрирующие гистерезис подвижности тройных стыков.

Статистические данные наших экспериментов представлены на рис. 22.

Группу 1 составляют в основном стыки, состоящие из малоподвижных малоугловых границ. Такие стыки присутствуют в микроструктурах, представляющих сетку стыков, соединяющих зерна, мало отличающихся по ориентации.

Группа 2-4. Стыков, которые описываются классическими уравнениями стационарного движения, в реальных структурах встречается очень мало, так как при повышении температуры отжига из-за разности термических коэффициентов возникают дополнительные напряжения и, как следствие, – различные дефекты кристаллического строения, а именно, дислокации, поры, трещины. Они, в свою очередь, изменяют подвижность тройных стыков. Форма тройного стыка может меняться и из-за фасетирования составляющих тройной стык границ, что приводит к резкому изменению углов в стыке. Нельзя не учитывать и кинетический фактор: из-за высокой подвижности границ форма не успевает принять стационарное положение.

Группа 5 – самая многочисленная. Особенно это видно при наблюдении за движением тройных стыков в поликристаллах.

Группа 6. Мы наблюдали гистерезис только на одном стыке. Чтобы проявился гистерезис, необходимо, чтобы наблюдался переход от стыковой кинетики к граничной и на границах, составляющих стык, наблюдался гистерезис зернограничной подвижности.

Как видно из количественного распределение исследованных тройных стыков, относящихся к вышеперечисленным группам (рис 22), меньше 10% составляют стыки, которые демонстрируют стационарное движение и, измерения движения на которых могут быть использованы для получения подвижности.

В нашем эксперименте из 52 стыков лишь на 4 стыках наблюдалось стационарное движение, изучая которое мы смогли сделать вывод, наблюдается ли стыковая кинетика, или граничная, или и та и другая, но в разных температурных интервалах, измерить подвижность, параметр торможения, наблюдать фазовое превращение фасетирование- дефасетирование на составляющих тройной стык границах. Экспериментально установлено, что для стыков, перемещающихся по стыковой кинетике, гистерезис не наблюдался. Наблюдался гистерезис на стыке, перемещающемся по граничной кинетике [12,13].

Заключение

Гистерезис зернограничной подвижности наблюдается в ходе роста при движении границ зёрен и тройных стыков. На гистерезис влияют много параметров, которые через гистерезис оказывают влияние на рост зёрен. Границы зёрен при определённых температурах подвергаются зернограничным фазовым превращениям. Известно, что фазовые переходы, как правило, демонстрируют гистерезис. Мы решили изучать гистерезис зернограничной подвижности, так как при фазовых переходах меняется структура границ, а это должно сказываться на подвижности.

Гистерезис зернограничной подвижности приводит к неоднородности эволюции микроструктуры во времени и в пространстве, так как подвижность некоторых границ может меняться в 1000 раз в ходе фазового перехода в определенном температурном интервале, и доля таких границ не больше 10% в поликристалле. Это означает, что для сохранения однородности микроструктуры выбирать температуру для циклической термообработки материалов надо ниже температур возможных зернограничных фазовых переходов.

Работа выполнена в рамках госзаказа ИФТТ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Страумал Б. Б. Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003. 326 с.

2. Sursaeva VG, Gottstein G, Shvindlerman LS. Effect of a first-order ridge on grain boundary motion in Zn. Acta Mater 2011, 59, 623-629. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.067.

3. Sursaeva VG, Straumal BB, Gornakova AS, Shvindlerman LS, Gottstein G.Effect of faceting on grain boundary motion in Zn. Acta Mater 2008, 56, 2728-2734. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.02.014.

4. В.Г.Сурсаева. Гистерезис зернограничной подвижности границ наклона $[10\bar{1}0]$ в цинке. Деформация и разрушение материалов 2020г, №4, стр.2-7. 10.31044/1814-4632-2020-4-2-7.

5. V. G. Sursaeva. Hysteresis of the Grain-Boundary Mobility of the [1010] Tilt Boundaries in Zinc , Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2020, No. 10, pp. 7–11 10.1134/S0036029520100250.

6. Brugeman G.A., Bishop G.H., Hart W.H. Coincidence and nearcoincidence grain boundaries in HCP metals. In Nature and of grain boundaries, N.Y.—Ld., 1972, p. 83-122.

7. Сурсаева В.Г., Андреева А. В., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л. С. Подвижность границ наклона <$10\bar{1}0$> в цинке // Физика металлов и металловедение. 1976. Т. 41. № 5. С. 1013-1018.

8. В. Г. Сурсаева, А.С. Горнакова. Гистерезис зернограничной подвижности при зернограничных фазовых переходах. Деформация и разрушение материалов 2020, No. 5, pp. 2–6. DOI: 10.31044/1814-4632-2020-5-2-6.

9. V. G. Sursaevaa, and A. S. Gornakova. Hysteresis of the Grain-Boundary Mobility during Grain-Boundary Phase Transitions. Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2020, No. 10, pp. 12–16. 10.1134/S0036029520100262.

10. Gottstein G. and Shvindlerman L.S. Grain boundary migration in Metalls. New York, Washington, London.: CRC Press, Boca Raton, 1999.P.38 3.

11. U.Czubayko, V.G.Sursaeva, G.Gottstein, L.S.Shvinderman. Influence of Triple Junctions on Grain Boundary Motion. Acta mater.Vol.46, No. 4, 1998, pp.5863-5871.

12. В.Г. Сурсаева. Гистерезис подвижности тройных стыков. Деформация и разрушение материалов 2021, No. 2, pp. 2–7. 10.31044/1814-4632-2021-2-2-7.

13. V. G. Sursaeva. Hysteresis of Triple Junction Mobility. Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2021, No. 10, pp. 1165–1170. 10.1134/S0036029521100323.

Глава 2 ГОРЕНИЕ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Клубович В.В.[1], Кулак М.М.[2], Хина Б.Б.[1]
[1]Физико-технический институт НАН Беларуси,
[2]Институт технической акустики НАН Беларуси,
mmk_vit@mail.ru

Открытие самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро привело к развитию нового научного направления в области химической физики – структурной макрокинетики СВС-процессов [1].

Важнейшим направлением развития структурной макрокинетики СВС-процессов является поиск эффективных путей управления процессом с целью получения материалов и изделий с заданным фазовым составом, структурой и свойствами. Использование традиционных методик, предусматривающих регулирование процессов СВС путем изменения внешнего давления, начальной температуры, параметров смеси, ограничено. Для СВС характерны неравновесные механизмы фазо- и структурообразования продукта. А для системы, находящейся в неравновесном состоянии, даже слабое воздействие может существенно изменить ее состояние.

Эффективным способом воздействия является использование физических полей, например, ультразвуковых колебаний (УЗК).

До настоящего времени закономерности структурообразования и формирования материалов тугоплавких соединений в режиме СВС и ультразвуковых колебаний мало изучены. Решение этих проблем представляет большой интерес, как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения. В данной работе исследовано влияние УЗК на широкий класс СВС-систем, используемых для получения тугоплавких соединений титана: Ti-C, Ti-C-Ni-Mo, Ti-Si. Выбор систем обоснован тем, что конечные продукты синтеза имеют различное количество равновесных соединений согласно диаграммам состояния.

Синтез проводился в среде аргона при давлении 1 МПа. Ультразвуковые колебания создавались при помощи магнитострикционного преобразователя ПМС-15А-18, который запитывался от ультразвукового генератора УЗГ3-4. Из полученных смесей изготавливались образцы диаметром 20 мм. Образцы имели высоту 20-25 мм. Относительная плотность образцов составляла 0,55-0,6.

Фазовый состав и структура продуктов синтеза были изучены методами оптической и электронной микроскопии, рентгеновскими методами анализа. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометрическом комплексе D8 ADVANCE фирмы “BRUKER” в CuK_α излучении. Для металлографических исследований использовался оптический микроскоп “МИКРО-200”, оснащенный цифровой камерой и программой для количественного металлографического анализа “Image SP”. Анализ проводился на 8-10 образцах с последующим усреднением результатов. Микроструктура шлифов и морфология поверхности изломов были исследованы при помощи растрового электронного микроскопа (СЭМ) марки LEO1455VP фирмы “Carl Zeiss” с рентгеноспектральным микроанализатором (РСМА) фирмы “Röntec”. Калориметрический анализ конечных продуктов синтеза проводился на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822^e фирмы “Mettler Toledo” (Швейцария).

Характеристики использованных порошков приведены в таблице.

Исходный компонент	Марка	Размер частиц, мкм
Ti	ПТОМ	< 50 мкм
Сажа	ПМ-15ТС	0,1
Кремний полупроводниковый	КПС-3	< 63 мкм
Ni	ПНК-2	< 50 мкм
Mo	ПМ	< 10 мкм

Такие характеристики волны СВС, как скорость и температура горения, зависят от начальной температуры шихты и условий теплообмена с окружающей средой. Поэтому тепловое влияние УЗК на СВС-процесс проявляется двояко: 1) разогрев шихты из-за поглощения энергии колебаний в порошковой среде, то есть повышение начальной температуры T_0 до поджига, и 2) более интенсивное охлаждение во время горения из-за вынужденной конвекции газовой среды вокруг осциллирующего образца.

Разогрев шихты в зависимости от амплитуды УЗК изучался на системе Ti-C с различным соотношением компонентов x. Влияние УЗК на температуру образцов T_0 показано на рисунке 1 для x=0,6 и 1,0 при амплитуде колебаний ξ=3 и 21 мкм. Температура нагрева образцов определялась медь-константановой термопарой диаметром 50 мкм, введенной в массу образца. В ряде экспериментов боковая поверхность теплоизолировалась от окружающей среды асбестовой рубашкой для создания условий приближенных к адиабатическим.

После ультразвукового воздействия в течение 5 мин различие в T_0 для термически изолированных и неизолированных образцов не превышает 50 °C, и максимальное повышение температуры при ξ=21 мкм составляло 250 °C. Средняя скорость разогрева составляет 50 K/мин, что мало по сравнению с условиями нагрева в волне СВС. Эти параметры зависят от состава образца, который определяет его теплоемкость и механические свойства, то есть условия диссипации энергии колебаний, и от амплитуды УЗК (рисунок 1). Для сильно экзотермической системы Ti-C, которая во всей области исходных составов горит в стационарном режиме с высокой температурой, влияние предварительного разогрева образца на характеристики горения незначительно.

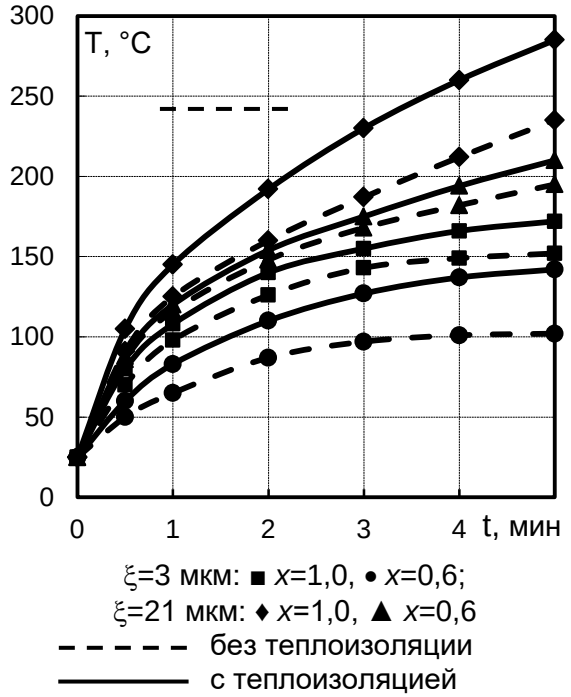


Рисунок 1 – Зависимость температуры разогрева образцов смеси титан-углерод с различным соотношением компонентов x от времени озвучивания при различных амплитудах УЗК [2]

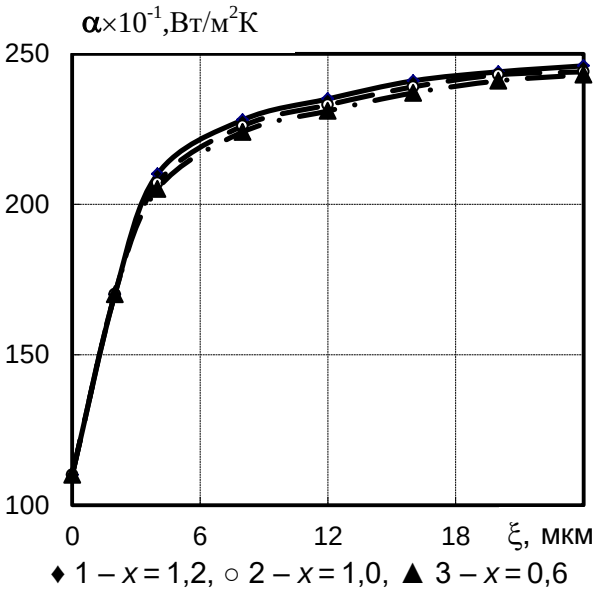


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента теплоотдачи на поверхности образцов системы титан-углерод от амплитуды ультразвуковых колебаний при различном соотношении компонентов [2]

Результаты расчетов коэффициента теплообмена для разных амплитуд УЗК и составов шихты Ti+C приведены на рисунке 2.

Видно, что увеличение амплитуды колебаний приводит к нелинейному повышению α, и эта величина слабо зависит от состава шихты *x*.

Из классической тепловой теории СВС, теплоперенос для одномерного случая описывается в виде

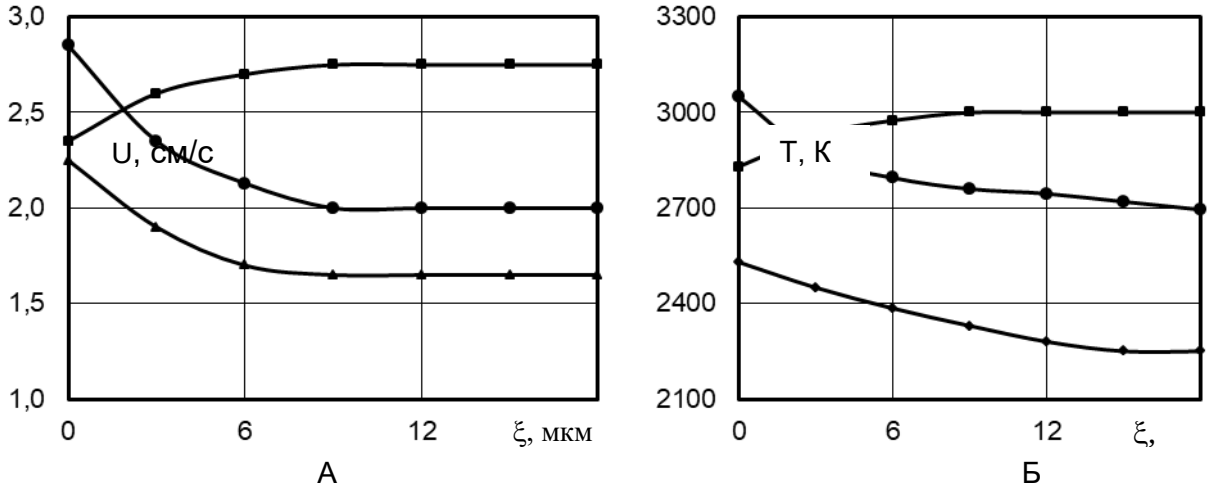
$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right) + Q\varphi(T,\eta) - \alpha(T - T^0),$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Дж/(м×с×°С); $Q = -\Delta H_{pr}$ – тепловыделение экзотермической реакции, Дж; $\varphi(T,\eta)$ – функция, описывающая кинетику взаимодействия; η – степень химического превращения ($0 \le \eta \le 1$);
T^0 – температура окружающей среды, К.

Из этого уравнения следует, что влияние более интенсивного теплообмена на поверхности из-за осцилляции образца будет более выражено при высоких температурах. Это неизбежно приведет к уменьшению температуры горения и обеспечит изменение скорости волны СВС, а также, микроструктуры продукта.

Изучение влияния УЗК на уровень скоростей и максимальных температур горения смесей Ti+*x*C проводили при варьировании исходного состава шихты и амплитуды ультразвуковых колебаний. На рисунке 3, А приведены экспериментально полученные зависимости скоростей горения смеси титан - углерод с различным соотношением компонентов от амплитуды подводимых ультразвуковых колебаний.

Из приведенных данных следует, что, независимо от соотношения компонентов в исходной смеси, воздействие УЗК приводит к существенному изменению уровней скоростей горения. Для стехиометрического состава ***x***=1,0 наибольшее изменение скорости горения наблюдается при амплитудах колебаний до 5 мкм. При дальнейшем увеличении амплитуды колебаний величина изменения скорости горения уменьшается. На рисунке 3, Б приведены зависимости максимальной температуры горения смесей с различным соотношением компонентов от амплитуды УЗК. При воздействии УЗК существенные изменения максимальной температуры горения достигаются при амплитудах колебаний до 15 мкм.



x: ■ –1,2; ● – 1,0; ▲ – 0,6

Рисунок 3 – Зависимости скорости горения (А) и максимальной температуры горения (Б) системы титан-углерод от амплитуды ультразвуковых колебаний

При проведении рентгенофазового анализа было установлено, что наложение УЗК на процесс синтеза приводит к изменению периода кристаллической решетки карбида титана. Наблюдается ее рост, что указывает на то, что растет количество связанного углерода, т.е. растет степень полноты реагирования титана с углеродом

(рисунок 4), повысилась степень насыщенности карбида углеродом, доля связанного углерода в карбиде титана увеличилась до 19,28 вес. %.

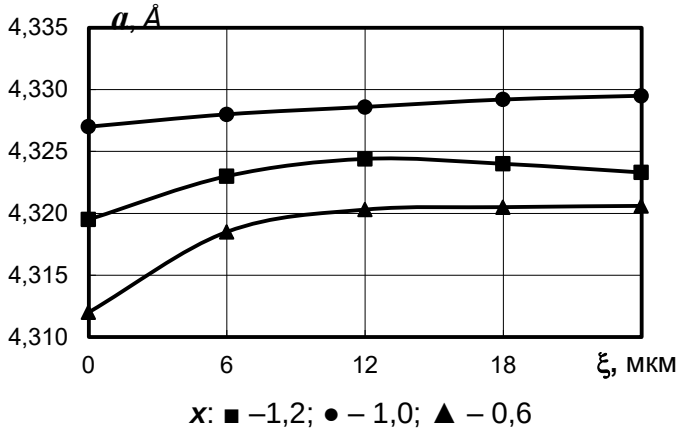


Рисунок 4 – Зависимость периода решетки карбида титана от амплитуды ультразвуковых колебаний ξ

Наблюдаемое уменьшение этих параметров с ростом амплитуды ультразвуковых колебаний может быть объяснено охлаждением образца из-за вынужденной конвекции окружающего газа (аргона), увеличением теплопроводности. УЗ-воздействие приводит к изменению условий тепломассопереноса в волне горения, а также изменению условий растекания плавкого компонента. Эти изменения скорости и температуры горения, за счет оттока тепла из высокотемпературной зоны, суммируются с изменениями за счет увеличения теплоотдачи с поверхности образца.

Экспериментальные графики температуры горения T_c и скорости U в зависимости от амплитуды ультразвука ξ для системы Ti-C-Ni-Mo представлены на рисунке 5.

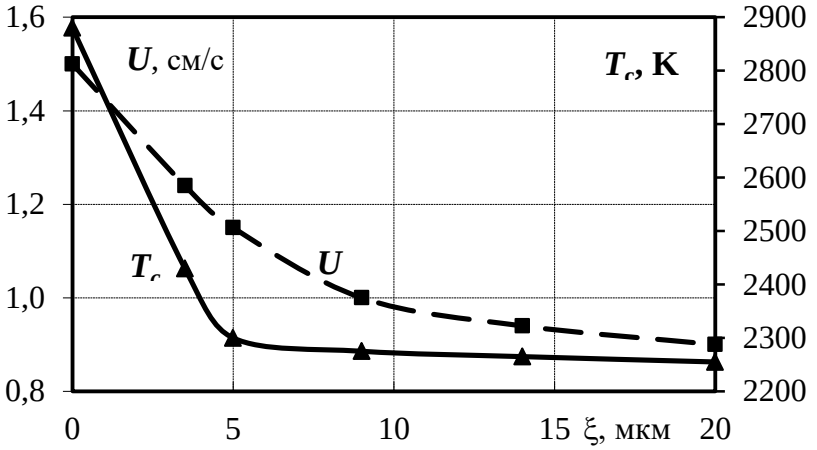


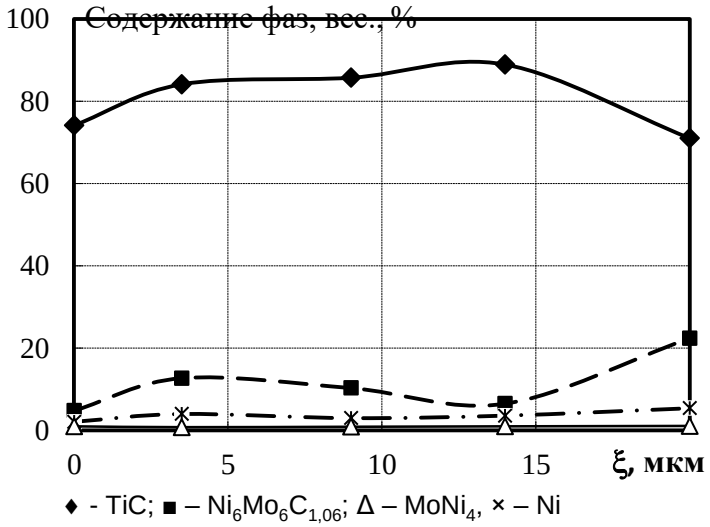
Рисунок 5 – Зависимость скорости ■ и температуры ▲ горения системы Ti-C-Ni-Mo от амплитуды УЗК [3]

Под действием УЗК происходит ускорение диффузии в высокотемпературном расплаве в зоне реагирования волны СВС, и изменяются условия капиллярного растекания расплава. В процессе растекания под действием УЗК изменяются условия смачивания высокотемпературным расплавом твердого реагента, то есть УЗК влияет на условия формирования продукта в зоне реагирования, что может привести к изменению фазового состава конечного продукта. Для анализа роли этого фактора были выполнены рентгеновские и микроструктурные исследования.

Количественный фазовый состав продукта СВС показан на рисунке 6 в зависимости от амплитуды ультразвуковых колебаний. С увеличением амплитуды ультразвуковых колебаний содержание карбидов TiC и Mo_6Ni_6C изменяется немонотонно, а количество никеля и интерметаллида $MoNi_4$ почти не меняется. При

этом наибольшие изменения наблюдаются при $\xi > 14$ мкм: доля TiC снижается, а Mo_6Ni_6C – увеличивается. В этой области амплитуды УЗК температура горения практически не изменяется, то есть изменение содержания фаз может быть связано с влиянием УЗК на взаимодействие в волне СВС, а не с тепловым фактором.

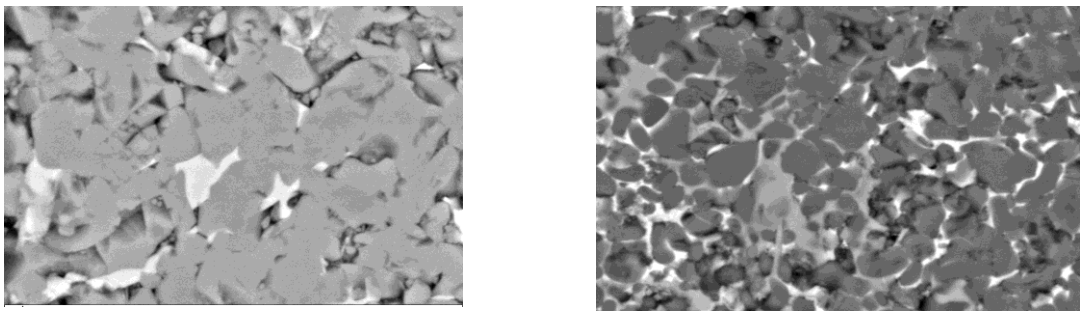
Из данных РСА, исследуемые образцы относятся к тройной системе состава TiC+Ni+Mo, которые включают следующие фазы: карбид титана, титано-молибденовый карбид, никель и (или) - твердый раствор молибдена в никеле. Выявление микроструктуры проводили методом химического травления реактивом состава: HNO_3 - 1ч.+ HF - 1ч.



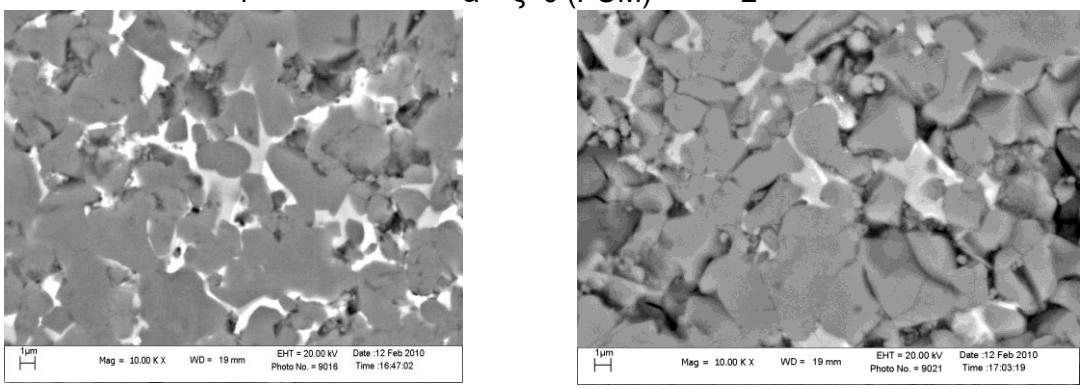
♦ - TiC; ■ – $Ni_6Mo_6C_{1,06}$; Δ – $MoNi_4$, × – Ni

Рисунок 6 – Содержание синтезированных фаз системы Ti-C-Ni-Mo в зависимости от амплитуды УЗК [3]

В материале, полученном методом СВС, металлокерамическая компонента представлена зернами карбида титана прямоугольной формы с четкой огранкой, что подтверждается интенсивностью линии Ti при сканировании (рисунок 7 а, 1).



1 а – ξ=0 (РЭМ) 2



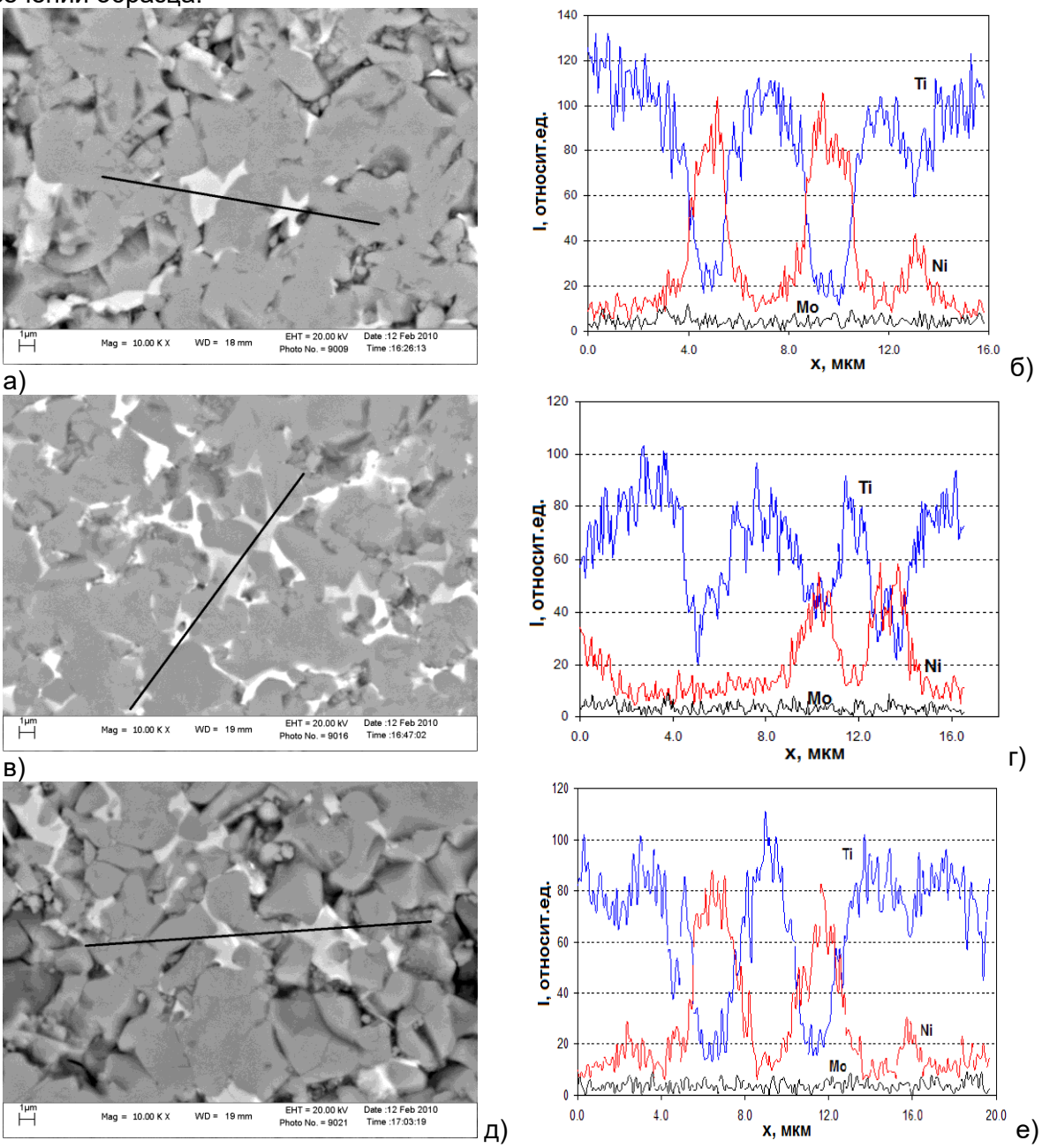
б – ξ=9 мкм (РЭМ) в – ξ=20 мкм (РЭМ)

(а) без ультразвука; (б) процесса СВС с наложением УЗК ξ =9 мкм; (в) ξ =20 мкм

Рисунок 7 – Микроструктура образцов состава TiC+Ni+Mo после процесса СВС [2]

В пространстве между зернами карбида титана светлые блестящие скопления неправильных форм относятся по составу к никелю. Размер зерна карбида титана составляет менее 5 мкм. В донной части прессовки размер карбида титана составляет те же 5 мкм, однако форма карбида стала близка к округлой (рисунок 7 а, 2).Никельсодержащая компонента также видоизменилась, увеличилась площадь растекания. За счет сближения карбидных частиц более легкоплавкая никельсодержащая компонента имеет вид оторочки вокруг первых.

На рисунке 8 приведены микроструктуры материалов в продольном осевом сечении образца.



а, в, д – микроструктуры, б, г, е – профили концентраций Ti, Ni и Mo
а, б – ξ=0, в, г – ξ=9 мкм, д, е – ξ=20 мкм

Рисунок 8 – Микроструктуры (РЭМ) и распределения концентраций элементов (РСМА) [2]

Они сняты на сканирующем электронном микроскопе, и полученные методом РСМА распределения концентраций элементов (Ti, Ni и Mo) вдоль линии сканирования для керметов, синтезированных при различных амплитудах УЗК. Анализ микроструктуры, представленных на рисунке 8 показал, что в результате УЗ-воздействия, изменяются не только размеры карбида титана, но и их соотношение. В

процессе СВС формируются зерна размером от 1 до 6 мкм, наибольшее количество (25 %) составляют зерна размером 2,5 мкм. При амплитуде ξ=9 мкм максимальное количество (70 %), составляют зерна размером 0,5-1 мкм, а при амплитуде ξ=20 мкм – зерна размером 1 мкм составляют 48 % от всего количества. Следовательно, при наложении ультразвука формируется карбидная фаза более мелким зерном.

Доля поверхности шлифа, занятая зернами карбида титана (серые участки на рисунках 8, а, в и д), составляет 70 %. Поры между ними частично или полностью заполнены связкой на основе никеля (светлые участки). Полученный материал является пористым и, по наблюдениям на РЭМ, состоит в основном из частично спекшихся зерен карбида титана (керамическая фаза) и закристаллизовавшейся металлической связки (светлые включения на рисунке 8, а-е).

Как видно на рисунке 8, а, при СВС без УЗК структура кермета состоит из ограненных зерен TiC_x неправильной формы, частично спекшихся, и отдельных включений связки на основе более легкоплавкого металла (никеля). Приложение ультразвука во время СВС приводит к тому, что распределение связки в структуре становится более однородным по сравнению со случаем отсутствия УЗК, и она находится в основном в виде прослоек между зернами карбида титана (см. рисунок 8, в).

При большей амплитуде УЗК (ξ=20 мкм) металлическая связка образует отдельные кластеры между карбидными зернами, и в меньшей степени распределена по границам зерен $TiC_{\boldsymbol{x}}$ (см. рисунок 8, д), чем в предыдущем случае (см. рисунок 8, в).

На качественном уровне такие изменения могут быть объяснены конкуренцией между макроскопическим (тепловым) и микроскопическим (нетепловым) факторами влиянием УЗК на СВС. Ультразвуковые колебания стимулируют растекание металлического расплава на основе никеля в высокотемпературной зоне волны СВС. Однако при наличии УЗК снижается температура СВС и уменьшается время существования расплава и, соответственно, ухудшаются условия его растекания. Следовательно, может существовать некоторая оптимальная амплитуда УЗК, которая будет обеспечивать равномерное распределение вязкой связки на основе Ni между зернами твердой фазы $TiC_{\boldsymbol{x}}$. По данным РСМА, приведенным на рисунках 8, б, г и е, никель находится в виде включений между зернами карбида титана и практически отсутствует в самом карбиде, что связано с его низкой растворимостью в фазе $TiC_{\boldsymbol{x}}$. Молибден находится в составе твердого раствора на основе никеля, закристаллизовавшегося из расплава, а также в зернах карбида титана. При этом его содержание в обеих указанных фазах примерно одинаково.

Это связано с тем, что молибден растворим в широких пределах как в фазе $TiC_{\boldsymbol{x}}$, так и в твердом никеле.

При этом растворимость Mo в карбиде $TiC_{\boldsymbol{x}}$ снижается с уменьшением содержания углерода в последнем, а равновесное содержание молибдена в твердом никеле понижается от 39 % при температуре эвтектической кристаллизации (1317 °С) до 25 % при 700 °С.

При нагреве порошковой смеси в волне СВС на границах Ni/Mo происходит контактное плавление при достижении температуры наиболее легкоплавких бинарных эвтектик Ni-Ti (T_{eu}=942 °С) и Mo-Ni (T_{eu}=1317 °С). Затем в локальных участках расплава растворяется более тугоплавкий металл – Ti. По мере увеличения количества расплава и его растекания, на границах сажа/расплав образуются зародыши карбида TiC_x, которые далее растут в расплаве на основе титана, содержащем Ni и Mo. Углерод растворяется в жидкой фазе, и часть его поглощается кристаллизующимися из расплава частицами карбида Mo_6Ni_6C.

Основное тепловыделение в волне СВС обусловлено формированием нестехиометрического карбида титана $TiC_{0,50}$, при этом исходные реагенты Ti и C расходуются. После завершения реагирования расплав, в котором основным металлическим компонентом остается Ni, кристаллизуется в процессе остывания. При более низких температурах из пересыщенного твердого раствора на основе никеля выделяются частицы интерметаллического соединения $MoNi_4$.

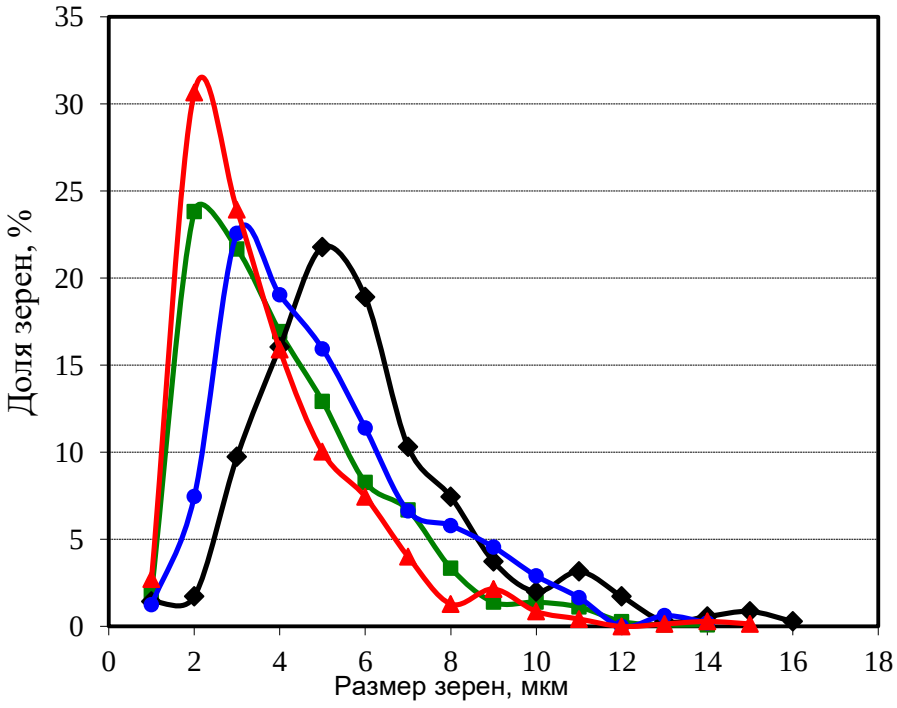
Следовательно, размер и распределение зерен карбида титана, который

обладает наиболее высокой твердостью и износостойкостью в конечном материале, в существенной степени связаны с условиями растекания многокомпонентной жидкой фазы, а также особенностями зародышеобразования на границах расплав/углерод. Эти факторы могут изменяться вследствие физического (то есть нетеплового) воздействия ультразвука на данную СВС-систему. Кроме того, с увеличением амплитуды колебаний снижается температура горения и уменьшается время жизни расплава. Все это должно влиять на размер зерен карбида титана, выросших в расплаве в высокотемпературной зоне волны СВС.

Наблюдаемые изменения в структуре синтезированного кермета при изменении амплитуды УЗК могут быть связаны в основном с изменением условий растекания расплава под воздействием ультразвука, то есть, в основном, с его нетепловым влиянием, поскольку при $\xi > 5$ мкм температура горения практически постоянна. Это изменяет и условия формирования керамической фазы в высокотемпературной зоне волны СВС, что должно в первую очередь сказаться на размере и распределении индивидуальных зерен. Поэтому было проведено количественное металлографическое исследование структур, наблюдаемых на РЭМ при увеличении около 10000.

Фотографии микроструктур керметов, обработанные с использованием программы “Image SP”, позволили построить гистограмму распределения зерен керамической фазы в образце (рисунок 9). Видно, что для режима с амплитудой УЗК ξ=9 мкм зерна размером 0,5-1 мкм составляют около 31% от общего количества зерен керамической фазы.

Влияние мощного ультразвука на СВС в системе Ti-C-Ni-Mo связано, во-первых, с макроскопическим фактором – повышением интенсивности теплоотвода от поверхности образца в окружающую среду из-за вынужденной конвекции. Во-вторых, микроскопический фактор: воздействие УЗК на СВС состоит в изменении условий высокотемпературного гетерогенного взаимодействия и растекания расплава. Оно приводит к снижению содержания углерода в образующемся карбиде титана, что сопровождается уменьшением тепловыделения. Совместно с тепловым фактором это вызывает существенное понижение температуры и скорости горения при амплитуде УЗК $\xi \leq 5$ мкм. Кроме того, физическое воздействие УЗК приводит к изменению распределения зерен TiC_x по размеру.

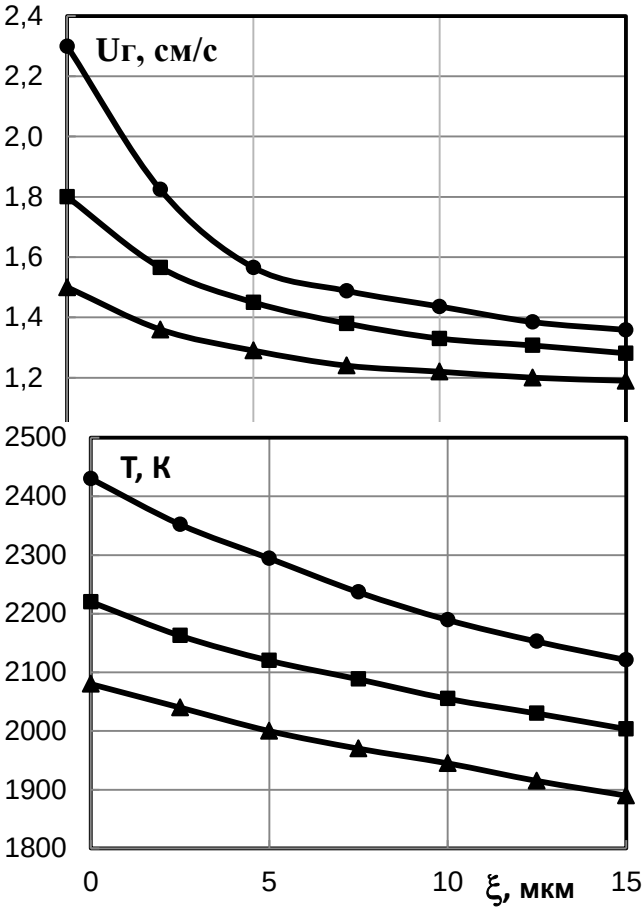


1 – ♦ без УЗК, 2 – ● ξ=3,5 мкм, 3 – ▲ ξ=9 мкм, 4 – ■ ξ=20 мкм

Рисунок 9 – Гистограмма средних размеров зерен керамической фазы в керметах, синтезированных методом СВС при различных амплитудах УЗК [3]

Установлено, что существует оптимальная амплитуда УЗК (в данной системе $\xi = 9$ мкм), при которой можно получить однородную мелкозернистую структуру кермета.

Изучение влияния УЗК на скорость и максимальную температуру горения смесей Ti+*x*Si проводилось при варьировании исходного состава шихты (параметра *x*) и амплитуды ультразвуковых колебаний ξ. Образцы перед синтезом помещались в металлический стакан, с вертикальной прорезью шириной 0,5 мм, через которую измерялась скорость и температура горения. Результаты приведены на рисунках 10 и 11.



● – $x = 0{,}6$; ■ – $x = 0{,}4$; ▲ – $x = 1{,}0$

Рисунок 10 – Зависимости скорости горения системы титан–кремний от амплитуды УЗК [4]

● – $x = 0{,}6$; ■ – $x = 0{,}4$; ▲ – $x = 1{,}0$

Рисунок 11 – Зависимости максимальной температуры горения системы титан–кремний от амплитуды УЗК [4]

Как видно на этих рисунках, снижение скорости волны СВС при увеличении амплитуды УЗК происходит одновременно с уменьшением температуры горения. Из приведенных данных следует, что независимо от соотношения компонентов в исходной смеси воздействие УЗК приводит к существенному изменению скорости горения.

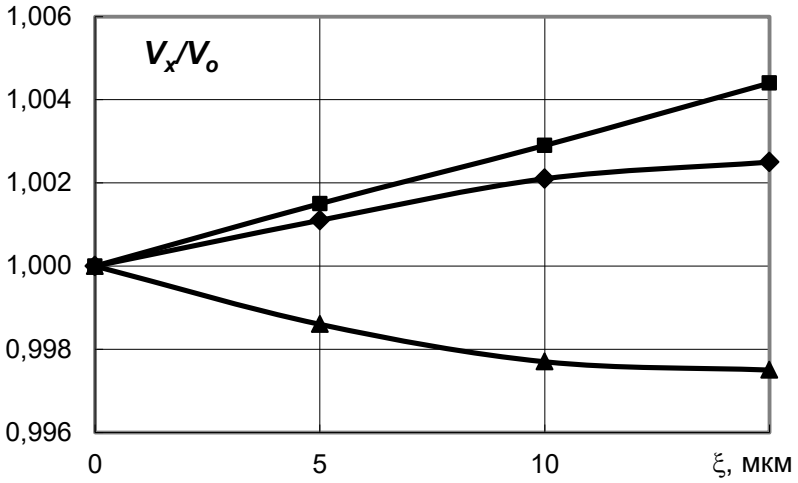
Уменьшение скорости и температуры горения при наложении УЗК на СВС-процесс в данной системе, связано с макроскопическим фактором (тепловым) – вынужденной конвекцией окружающего инертного газа в результате колебаний образца. Однако здесь также может иметь место физическое влияние ультразвука, которое должно проявляться в изменении состава продукта взаимодействия в волне СВС и его микроструктуры по сравнению со случаем СВС без УЗК.

Для выявления зоны волны синтеза, в которой воздействие УЗК на образование конечного продукта вносит наибольший вклад, было проведено исследование синтезированного продукта для исходной шихты Ti + 0,6Si, когда ультразвуковые колебания подводили к образцам на разные стадии процесса синтеза: а) в течение времени прохождения фронта горения по образцу, то есть на зоны прогрева и интенсивного тепловыделения (В); б) воздействие осуществлялось после прохождения волны синтеза на зону дореагирования волны синтеза (Д) и в) воздействие колебаний

осуществлялось на все зоны волны горения (П). Затем рассчитывался объем элементарной ячейки ***V*** (ОЭЯ). На рисунке 12 приведены результаты измерений.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что воздействие ультразвука на фронт горения приводит к изменению скорости его распространения и одновременно к изменению структуры продуктов, следовательно, существует связь между скоростью горения и параметрами синтезированного материала.

При воздействии УЗК только на волну горения из-за наработки промежуточных продуктов синтеза в зоне прогрева по результатам рентгеновских исследований негоревших образцов исходного состава Ti + 0,6Si, предварительно “озвученных”, в течение пяти минут при амплитуде УЗК равной 10 мкм параметры кристаллической решетки титана изменились с $a_{\xi=0} = 2{,}935_1$ Å, $c_{\xi=0} = 4{,}678_7$ Å на $a_{\xi=10} = 2{,}948_3$ Å, $c_{\xi=10} = 4{,}681_9$ Å, то есть происходит диффузия атомов кремния в решетку титана, что приводит к образованию промежуточных фаз.



♦ - на весь процесс;
■ на волну горения;
▲ на зону догорания
Рисунок 12 – Относительное изменение ОЭЯ при воздействии УЗК на зоны волны горения состава Ti + 0,6Si [4]

Тогда в ведущей стадии волны горения будет выделяться меньшее количество тепла, чем при горении смесей без наложения ультразвука, что и проявляется в наблюдаемом снижении максимальной температуры и скорости горения. Увеличивается теплоотдача с поверхности образца. Одновременно происходит газовыделение адсорбированных на поверхности и растворенных в исходных компонентах газов, приводящее к уменьшению плотности образцов в зоне химических реакций. Поэтому ухудшаются условия роста новой фазы (ОЭЯ уменьшается).

Во втором случае (воздействие УЗК только на зону догорания) наблюдалось увеличение ОЭЯ фазы Ti_5Si_3, что может быть связано с возрастанием коэффициента диффузии из-за увеличения числа вакансий и подвижности дислокаций, ускорением массопереноса в расплаве Ti-Si, присутствующем в зоне догорания, и воздействием УЗК на окончательное структурообразование продукта (коалесценция зерен и завершение кристаллизации). Увеличивается полнота реагирования. Это подтверждается также тем, что при УЗ-воздействии на состав Ti + 0,6Si следы фазы $TiSi_2$ исчезают, ОЭЯ увеличивается.

В третьем случае (воздействие УЗК на все зоны волны СВС) эффекты, имеющие место в 1-м и 2-м случаях, суммируются, и ОЭЯ увеличивается в меньшей степени, чем в случае 2; при этом доминирует влияние УЗК на процессы в зоне догорания. Уменьшение скорости и температуры горения при наложении УЗК на СВС-процесс в системе Ti-Si, связано с воздействием на макроуровне - вынужденной конвекцией окружающего инертного газа в результате колебаний образца. Однако здесь также имеет место физическое (на микроуровне) влияние ультразвука, которое проявляется в изменении состава продукта горения в волне СВС и его микроструктуры по сравнению со случаем СВС без УЗК. Приведенные результаты позволяют сделать предположение, что наложение ультразвука на образцы в процессе их синтеза приводит к изменению условий синтеза, однако наибольшее влияние УЗК на волну горения проявляется в зоне дореагирования, выражающееся в существенном

увеличении объема элементарной ячейки. РСА показал, что наложение УЗК на процесс синтеза силицидов титана во всей области составов приводит к изменению профилей дифракционных спектров и смещению центров тяжести пиков, причем этот эффект становится более выраженным с увеличением амплитуды ультразвуковых колебаний ξ и проявляется по-разному в шихте различного исходного состава. Также обнаружено существенное изменение интенсивности характеристических линий фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$. Это свидетельствует об изменении соотношений концентраций указанных фаз в СВС-продукте, а также об искажении их кристаллических решеток.

Для оценки относительного содержания фаз для составов Ti+*x*Si (*x*=0,8 и 1,0) при разных амплитудах УЗК было использовано отношение интенсивностей дифракционных максимумов образцов, подвергнутых УЗК (I_ξ) и синтезированных без УЗК - (I_0). Расчет проводили по площади под дифракционной линией 211 для фазы Ti_5Si_3 и 311 - для $TiSi_2$. Результаты анализа для состава Ti + 1,0 Si приведены на рисунке 13, при этом отношение интенсивностей указанных линий для СВС без ультразвука (ξ=0) принято за единицу.

Видно, что в образце состава Ti+1,0 Si увеличение амплитуды ультразвуковых колебаний, приложенных во время СВС-процесса, приводит к уменьшению количества фазы Ti_5Si_3 по отношению к фазе $TiSi_2$. Наблюдаемые эффекты нельзя объяснить только изменением температуры горения, для состава Ti+1,0 Si – при всех условиях проведения синтеза ниже точки плавления титана.

В обоих составах первичный продукт (тугоплавкая фаза Ti_5Si_3) кристаллизуется из расплава на основе кремния, в котором растворяется твердый титан по мере выделения фазы Ti_5Si_3, и при этом в составе Ti+1,0 Si кремния больше. Но необходимо учитывать увеличение коэффициента диффузии при наложении ультразвуковых колебаний.

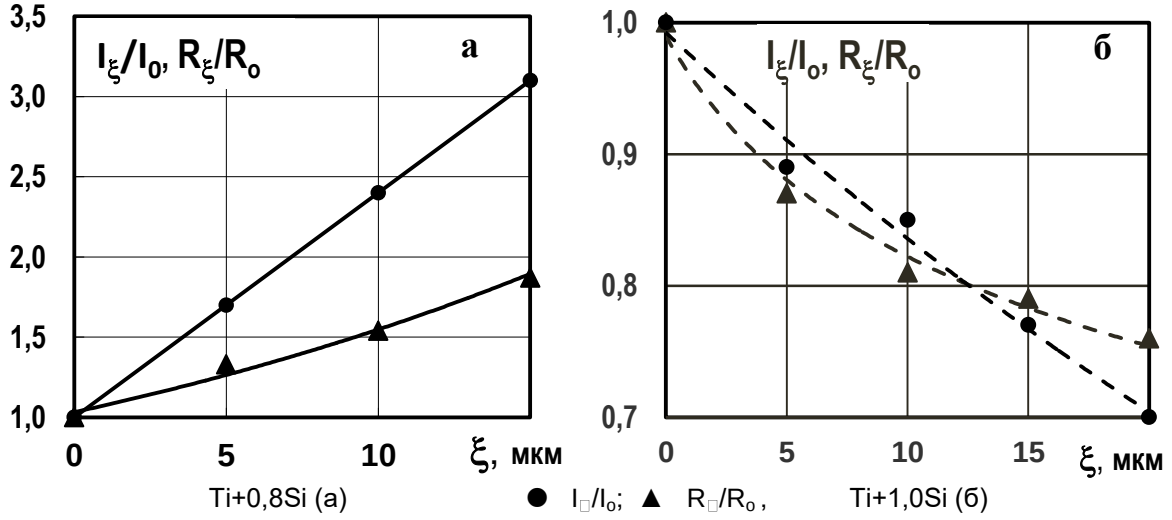


Рисунок 13 – Изменение отношений интегральных интенсивностей I_ξ/I_0 линий 211 фазы Ti_5Si_3 и 311 фазы $TiSi_2$ и электросопротивления R_ξ/R_0 от амплитуды УЗК ξ [4]

При увеличении амплитуды ξ температура СВС снижается, и растворение титана в жидком кремнии будет происходить медленнее. Тогда при остывании до $T_m(TiSi_2)$=1763 K для шихты с *x*=1,0 расплав должен содержать больше кремния, то есть в составе Ti+1,0 Si количество выделившегося силицида $TiSi_2$ должно увеличиваться с повышением ξ. На самом деле, как видно из рисунка 13, зависимость обратная. Это может быть связано только с физическим (нетепловым) влиянием УЗК на СВС-процесс. Все это подтверждает сложность механизма влияний УЗК на процесс СВС.

Для независимого анализа изменения соотношения фаз при СВС с наложением УЗК использован другой физический принцип: измерение электросопротивления (R) синтезированных образцов. Это мотивировано тем, что электропроводности фаз Ti_5Si_3

и $TiSi_2$ различаются более чем в 5 раз. На рисунке 13, а, б показаны относительные значения измеренного электросопротивления образцов составов Ti+0,8 Si и Ti+1,0 Si после СВС с различной амплитудой УЗК. При этом сопротивление образца для случая СВС без наложения ультразвука принято за единицу.

Как видно из рисунка 13, характер изменения электросопротивления при наложении ультразвуковых колебаний на процесс СВС совпадает с характером изменения интегральных интенсивностей вышеуказанных рентгеновских линий. Это в некоторой степени подтверждает обнаруженное изменение количественного фазового состава продуктов синтеза при наложении ультразвуковых колебаний на процесс СВС.

Было построено суммарное распределение размера зерен от амплитуды УЗК для состава Ti+0,4 Si (рисунок 14).

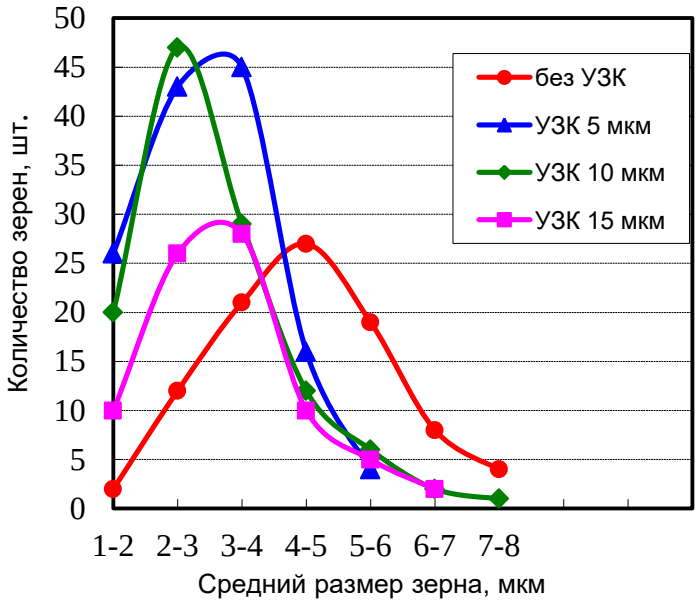


Рисунок 14 – Суммарная гистограмма распределения зерен по размеру с шагом 1 мкм при разных амплитудах УЗК [5]

В результате проведенных исследований установлено, что наложение УЗК на СВС процесс позволяет изменять фазовый состав и микроструктуру продукта в системе Ti-Si, что открывает перспективу создания контролируемых СВС-технологий получения новых пористых композиционных материалов на основе силицидов титана.

Влияние мощного ультразвука на СВС в данной системе связано с макроскопическим фактором – повышением интенсивности теплоотвода от поверхности образца из-за вынужденной конвекции.

Микроскопическое (нетепловое) воздействие УЗК на СВС состоит в изменении условий структурообразования при кристаллизации тугоплавкого продукта (Ti_5Si_3) из расплава в волне СВС и менее тугоплавких фаз ($TiSi_2$, непрореагировавших титана и кремния) в зоне догорания при остывании продукта. В условиях, где температура горения ниже точки плавления титана, то есть образуется расплав на основе кремния, УЗК может влиять на кинетику растворения твердых частиц титана в жидкой фазе, что может также влиять на однородность структуры конечного продукта.

Установлено, что существует оптимальная амплитуда УЗК (в составе Ti+0,4 Si это ξ=10 мкм), при которой можно получить однородную мелкозернистую структуру материала. Это позволяет управлять структурообразованием при СВС и получать пористые композиты на основе тугоплавкого силицида Ti_5Si_3 с оптимальной структурой и новыми функциональными свойствами для конкретных применений.

Установлено, что наложение ультразвуковых колебаний на образцы системы титан-кремний в процессе их горения приводит к снижению скорости и максимальной температуры горения и увеличению теплоотдачи с поверхности образцов в окружающую газовую среду.

Показано, что наложение УЗК на смеси с многофазным конечным продуктом (x=0,8; 1,0) в процессе их горения приводит к изменению фазового состава продуктов синтеза. Так, для смеси x=0,8 происходит увеличение отношения интегральных

интенсивностей линий пиков 211 и 311 фаз Ti_5Si_3, $TiSi_2$ и электросопротивление R_ξ/R_0. Для смеси x=1,0 I_ξ/I_0 и R_ξ/R_0 уменьшаются. Наблюдаются согласованные изменения фазового состава и электросопротивления продуктов синтеза в зависимости от концентрации компонентов в исходной смеси и амплитуды УЗК.

Воздействие ультразвуком приводит к образованию более гомогенной структуры. Размер зерен силицида $TiSi_2$ составляет до 30 мкм, а фазы Ti_5Si_3 – 2 мкм. С увеличением амплитуды УЗК степень однородности возрастает, увеличивается количество фазы Ti_5Si_3 и, соответственно, уменьшается содержание $TiSi_2$. Таким образом, применение УЗК приводит к уменьшению размера зерен доминирующей фазы (Ti_5Si_3) и более однородному их распределению по объему.

В имеющихся работах по исследованию влияния ультразвуковых колебаний на процесс горения гетерогенных систем нет модели, которая объясняет изменение температуры и скорости горения при СВС с ультразвуком. Поэтому целью данной части работы является разработка модели, объясняющей полученные результаты.

Было исследовано влияние УЗК на распределение температуры по волне горения при СВС в четверной системе Ti-C-Ni-Mo. Для четверной системы Ti-C-Ni-Mo использовали состав 85 % (80 % Ti + 20 % C) + 15 % (50 % Ni + 50 % Mo).

Синтез проводили при различной амплитуде ультразвуковых колебаний. На рисунке 15 приведены полученные результаты по изменению распределения температуры по волне горения для системы Ti-C-Ni-Mo без ультразвука и при воздействии УЗК.

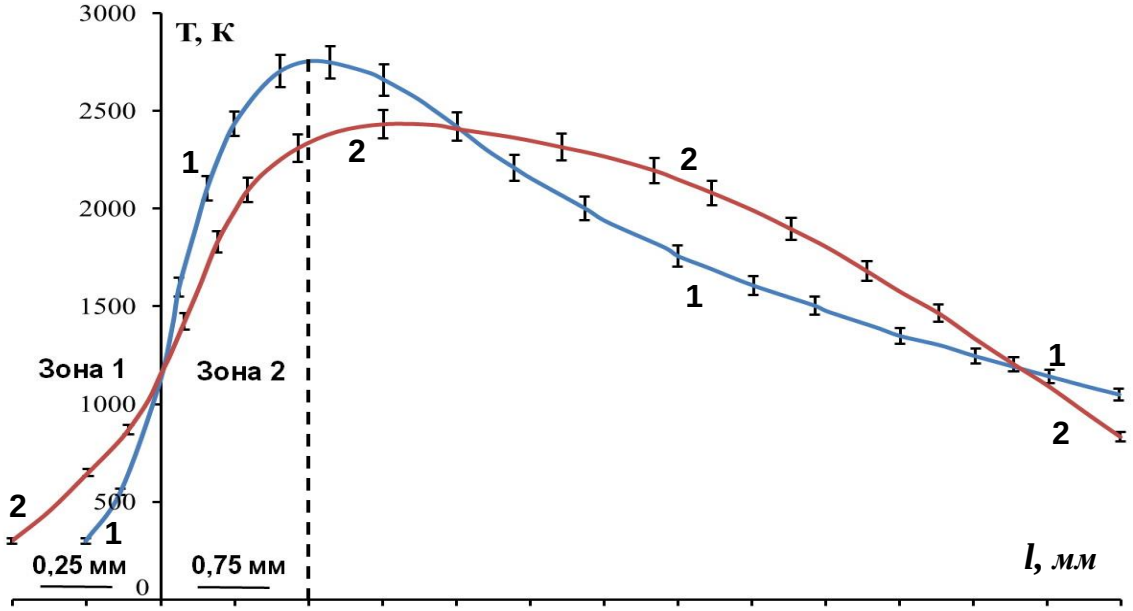


Рисунок 15 – Распределение температуры по волне горения для системы Ti-C-Ni-Mo без ультразвукового воздействия (кривая 1) и при воздействии ультразвуковых колебаний ξ = 3,5 мкм (кривая 2) [6]

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от величины воздействия происходит изменение распределения температуры по волне горения. При этом наблюдается расширение зоны прогрева (зона 1 рисунок 15) примерно в 2-2,5 раза, зоны химического реагирования (зона 2) и высокотемпературной части зоны догорания, что указывает на существенное влияние ультразвуковых колебаний, на перераспределение тепла в волне горения исследуемых систем, а тем самым на процесс протекания синтеза под действием ультразвуковых колебаний.

Это может быть связано с нетепловым фактором – непосредственным воздействием УЗК на физико-химическое взаимодействие в волне СВС – “микроуровень”. Макровоздействие связано с охлаждением поверхности образца из-за возникновения вынужденной конвекции окружающего газа, а микро- – с влиянием УЗК на комплексные процессы взаимодействия в волне СВС (растекание расплава,

гетерогенные реакции и массоперенос в жидкой фазе).

С другой стороны, микроскопическое (физическое) воздействие УЗК на кристаллизующийся расплав в многофазной системе может привести к изменению фазового состава твердого продукта, что наблюдалось экспериментально [7]. Это связано с тем, что в жидких сплавах имеются кластеры – группы атомов с ближним порядком [8], которые являются предзародышами при гомогенной кристаллизации. Строение и состав кластеров зависит от температуры и состава сплава, и может изменяться под действием внешних факторов [9]. Тогда изменение состава кластеров под влиянием УЗК в бинарном или многокомпонентном расплаве, кристаллизующемся в волне СВС, может изменить “конкуренцию” между образующимися зародышами разных фаз в неравновесных условиях, типичных для СВС-процессов, что неизбежно приведет к снижению тепловыделения брутто-реакции по сравнению со случаем отсутствия ультразвукового воздействия и, соответственно, к уменьшению температуры горения.

Таким образом, предложена и обоснована концепция разделения влияние УЗК на СВС в бинарных и многокомпонентных система на тепловое (макроскопическое), связанное с охлаждением образца из-за вынужденной конвекции окружающего газа, и физическое (нетепловое, или микроскопическое), заключающееся в изменении условий неравновесной кристаллизации твердого продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые в рамках одного методологического подхода, установлены закономерности горения СВС-систем Ti-C, Ti-C-Ni-Mo, Ti-Si при ультразвуковом воздействии. Установлено, что для всех исследованных систем “титан-твердый неметалл (C, Si)”, независимо от соотношения компонентов в исходной смеси, воздействие ультразвука приводит к изменению скорости и максимальной температуры горения. При этом характер их изменения одинаков: при снижении скорости горения одновременно снижается максимальная температура горения. Установлено, что для всех исследованных систем при увеличении амплитуды колебаний коэффициент теплоотдачи возрастает, причем его величина не зависит от состава исходной шихты.

2. Для классических СВС-систем, как однофазная Ti-C, многокомпонентная Ti-C-Ni-Mo и многофазная Ti-Si установлено, что применение УЗК во время синтеза приводит к изменению фазового состава. Для однофазной системы титан-углерод под действием УЗК наблюдается увеличение периода кристаллической решетки карбида титана, что указывает на возрастание степени насыщенности карбида углеродом, то есть растет полнота реагирования титана с углеродом.

Показано, что наложение УЗК на процесс горения смеси Ti-xSi (x=0,8; 1,0) приводит к изменению фазового состава продуктов синтеза. Для x=0,8 количество фазы Ti_5Si_3 увеличивается, а для x=1,0 доля фазы Ti_5Si_3 уменьшается, по отношению к содержанию фазы $TiSi_2$.

Для системы титан-кремний установлено, что применение УЗК в процессе синтеза вызывает перераспределение фаз с усреднением фазового состава по объему образца.

3. Для многокомпонентной системы “титан-углерод-металлическая связка (Ni+Mo)” разработан качественный механизм формирования конечного продукта: при нагреве порошковой смеси в волне СВС на границах Ni/Mo происходит контактное плавление при достижении температуры наиболее легкоплавких бинарных эвтектик Ni-Ti и Mo-Ni. Затем в локальных участках расплава растворяется более тугоплавкий металл – Ti. По мере увеличения количества расплава и его растекания, на границах сажа/расплав образуются зародыши карбида TiC_x, которые далее растут в расплаве на основе титана, содержащем Ni и Mo. Углерод растворяется в жидкой фазе, и часть его поглощается кристаллизующимися из расплава частицами карбида Mo_6Ni_6C. Основное тепловыделение в волне СВС обусловлено формированием нестехиометрического карбида титана, при этом исходные реагенты Ti и C расходуются. После завершения реагирования расплав, в котором основным металлическим компонентом остается Ni, кристаллизуется в процессе остывания. При более низких температурах из пересыщенного твердого раствора на основе никеля выделяются частицы интерметаллического соединения $MoNi_4$. С увеличением амплитуды колебаний

снижается температура горения и уменьшается время жизни расплава. Все это влияет на размер зерен карбида титана, выросших в расплаве в высокотемпературной зоне волны СВС. Существует оптимальное значение амплитуды УЗК, при котором доля мелких зерен является преобладающей.

4. Разработана качественная теоретическая модель воздействия УЗК на механизм горения и формирования конечных продуктов в волне горения СВС-систем с наложением ультразвуковых колебаний. Впервые разделено влияние УЗК на макро- и микроуровни. Макроскопическое, или тепловое, воздействие связано с охлаждением поверхности образца из-за возникновения конвекции окружающего газа. Микроскопическое, или физическое (нетепловое) – связано с влиянием УЗК на процессы взаимодействия в волне СВС (растекание расплава, гетерогенные реакции и кинетика кристаллизации зерен продукта в жидкой фазе), что приводит к изменению условий фазообразования конкурирующих фаз в высокотемпературной зоне волны СВС, изменению фазового состава продукта и уменьшению тепловыделения брутто-реакции, что может быть причиной снижения скорости горения.

Установлено, что наложение УЗК на СВС-процесс является эффективным физическим методом целенаправленного регулирования состава и структуры конечных продуктов синтеза и может быть использовано в качестве средства управления процессом синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций: диплом № 287 СССР на открытие / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро; дата публ.: 30.08.1984.

2. Khina, B.B. Effect of ultrasound on combustion synthesis of composite material “TiC-metallic binder” / B.B. Khina, M.M. Kulak // Journal of Alloys and Compounds. – Elsevier Science. – 2013. – Vol. 578. – P. 595-601.

3. Kulak, M.M. Self-propagating high-temperature synthesis in the Ti-C-Ni-Mo system on application of powerful ultrasound / M.M. Kulak, B.B. Khina // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – March, 2014. – Vol. 87, № 2. – P.333-343.

4. Клубович, В.В. Влияние мощного ультразвука на процессы горения и фазовый состав тугоплавких соединений титана при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / В.В. Клубович, М.М. Кулак, Б.Б. Хина // Доклады НАН Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 6. – С. 674-684.

5. Клубович, В.В. Особенности формирования объемных пористых систем при СВС – процессе. Силициды / В.В. Клубович, М.М. Кулак, И.Н. Румянцева // Весці НАН Беларусі, сер. фіз.-тэхн. навук. – 2010. – № 4. – С. 5-10.

6. Хина, Б.Б. Механизм влияния ультразвука на процессы горения и структурообразования при СВС в системах на основе титана / Б.Б. Хина, В.В. Клубович, М.М. Кулак // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2020. – Т.65 – № 1. – С. 7-16.

7. Клубович, В.В. Особенности формирования объемных пористых систем при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Бориды / В.В. Клубович, М.М. Кулак, Б.Б. Хина // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2019. – Т. 64.– № 1. – С. 14-24.

8. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - Л.: Наука, 1975. - 592 с.

9. Boettinger, W.J., Banerjee, D.K. Solidification. In: Physical Metallurgy, 5th edition / Edited by D.E.Laughlin and K.Hono. - Elsevier, 2014, v.1, p.639-849.

Глава 3 ИНДУКЦИОННЫЙ НАГРЕВ В ПРОЦЕССАХ ЦЕНТРОБЕЖНОГО НАНЕСЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Белоцерковский М.А., Сосновский И.А., Курилёнок А.А.
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь,
e-mail: sos3@tut.by

Введение

Процессы нанесения покрытий с применением электрофизического нагрева широко используются в технике для восстановления, упрочнения и изготовления деталей различного назначения [1–5]. Индукционный нагрев является одним из видов электротермического нагрева, который сочетает в себе такие достоинства, как бесконтактная передача энергии от индуктора к детали, высокий к.п.д. использования электроэнергии, возможность поверхностного и локального нагревания [6–11].

Индукционный нагрев используется в различных промышленных технологиях нанесения покрытий на наружные поверхности, например: заливкой расплавленного металла в форму и на поверхность детали, подогретой индуктором, который сам является одним из элементов формы [12]; индукционно-флюсовым намораживанием [13]; намораживанием из расплава [14]; погружением в расплав [15] и т.д. Индукционный нагрев также применяется [16] для осуществления контактно-стыковой сварки при производстве труб, в процессах капиллярной сварки и других технологиях.

Центробежный метод нанесения покрытий предусматривает обязательное вращение детали (стальной заготовки) для обеспечения формования наносимого материала. Покрытия могут быть образованы на внутренних, наружных, торцевых поверхностях цилиндрических и плоских деталей методами одиночной или групповой обработки. Технология позволяет наносить покрытия в режиме наплавки, причем сочетать одновременно процессы сварки и наплавки [17–22].

В этой связи расчет параметров индукционного нагрева при центробежном нанесении покрытий в отличие от традиционного индукционного нагрева неподвижной детали имеет ряд особенностей, связанных с учетом теплофизических особенностей наносимого слоя, потерь тепла при вращении заготовки, нагревании выше точки Кюри (температуры перехода от ферромагнитного к парамагнитному состоянию нагреваемого материала), а также изменяющейся величины зазора между деталью и индуктором [23–26].

Определение температуры наносимого слоя на основе уравнения теплового баланса с учетом лучистого и конвективного теплообмена.

Решение тепловой задачи для двухслойного конечного цилиндра с объемными источниками тепла и теплоизолированными торцами рассматривалось в работе [27]. В постановочном варианте задачи уравнение теплопроводности записывалось отдельно для внутреннего и внешнего полых цилиндров. При этом учитывались краевые условия и задавались соответствующие условия сопряжений на границе контактов цилиндров. Учитывая, что слой значительно тоньше основы и нелинейные граничные условия заменялись линейными. Принималось во внимание различие коэффициентов теплопроводности (λ_1 и λ) температуропроводности (a_1 и a_2), теплообмена (α_1 и α_2), функций распределения мощности (u_1 и u_2) тепловых источников и изменения температуры в каждом из цилиндров. Задача решалась с использованием интегральных преобразований Ханкеля, Фурье-Бесселя [28–29]. Однако в решенной задаче [27] не учитывался конвективный теплообмен и излучение на внешней поверхности цилиндрической основы.

В двухслойном цилиндре подвод тепла при нагреве внешним индуктором осуществляется за счет токов высокой частоты, возникающих в основе, а отвод – за счет конвекции и излучения с внешней поверхности детали и конвекции на внутренней поверхности порошкового слоя. Конвекция на внутренней поверхности сводится к нулю

в виду переизлучения. Для расчета температурных полей используется условие равенства температур и тепловых потоков между основой и порошковым слоем [29].

Решение такой задачи в общем виде сложно и громоздко для вычислений в виду наличия нелинейностей на границах. Более простым, и вследствие этого предпочтительным, является оценка температурного поля второго (а при необходимости третьего и т.д.) слоя, выполненная на основе составления уравнения теплового баланса. Однако, чтобы использовать для расчетов этот частный метод решения задачи, необходима линеаризация граничных условий. Согласно [30] температурное поле можно считать линейной функцией радиуса для тонких покрытий из плохопроводящих материалов, которыми являются порошковые покрытия на стадии наплавки, так как коэффициент теплопроводности основы $\lambda_2 >> \lambda_1$.

Из теплового баланса элемента покрытия (рис.1) получаем температуру на элементарной контактной поверхности (или внутренней поверхности основы):

$$\frac{\partial T_2}{\partial r}\Big|_{r_c} = \frac{1}{2}\frac{\rho_1 C_1}{\lambda_2}\left[\frac{\partial T_2(r_c,t)}{\partial t} + \frac{\partial T_1(r_0,t)}{\partial t}\right]\frac{d}{1+\dfrac{d}{r_0}} + \\ + \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\left[T_2(r_c,t) - T_1(r_0,t)\right]\cdot\left[d\left(1+\frac{d}{r_0}\right)\right]^{-1}, \quad (1)$$

где ρ_1 – плотность порошкового слоя; C_1 – постоянная величина.

Входящую в уравнение температуру $T_1(r_0, t)$ на внутренней свободной поверхности порошкового слоя в условиях центробежной наплавки замерить и задать сложно. Поэтому вместо нее измеряем температуру среды во внутренней полости детали $\varphi_1(t)$ и определяем температуру поверхности $r=r_0$ из следующего выражения:

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r}\Big|_{r_0} = \alpha_1\left[T_1(r_0,t) - \varphi_1(t)\right], \quad (2)$$

где α_1 – коэффициент теплоотдачи слоя.

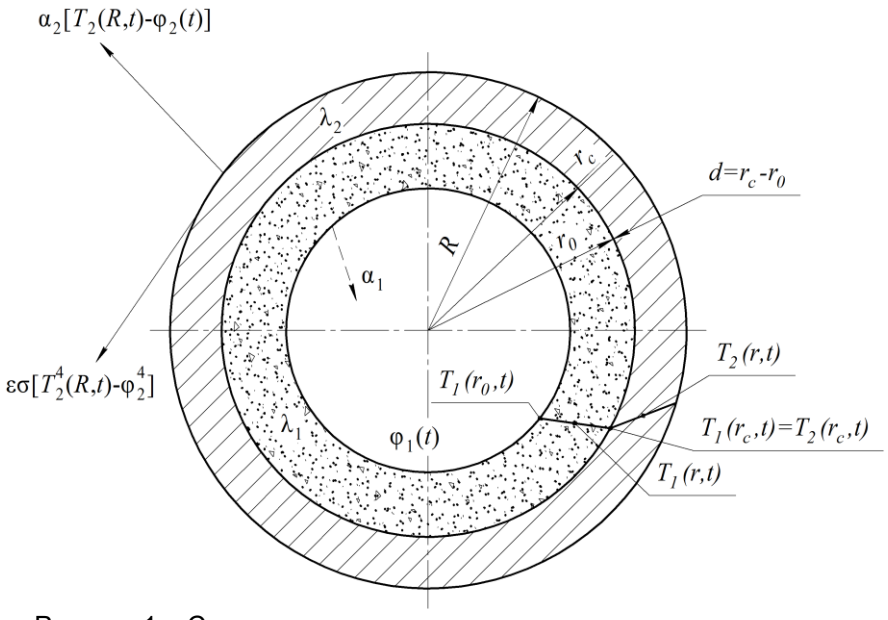


Рисунок 1 – Схема к определению температур в наносимом слое

С учетом (2) выражение для $T_1(r_0, t)$ будет иметь вид:

$$T_1(r_0,t)=\frac{1}{1+\frac{\alpha_1}{\lambda_1}d}\left[T_2(r_c,t)+\frac{\alpha_1}{\lambda_1}d\varphi(t)\right], \quad (3)$$

а с учетом (3) и тонкости покрытия, для которого поглощение тепла можно не учитывать, вместо (1) окончательно получаем для температуры на элементарной контактной поверхности:

$$\frac{\partial T_2}{\partial r\big|_{r_c}}=\frac{\lambda_1}{\lambda_2\left(1+\frac{d}{r_0}\right)\left(1+\frac{\alpha_1 d}{\lambda_1}\right)}\left[T_2(r_c,t)-\varphi_1(t)\right]. \quad (4)$$

Температуру на любой глубине порошкового слоя можно определить согласно формуле:

$$T_1(r_0,t)=\left[\frac{r-r_0}{r_c-r_0}\left(1-\frac{1}{1+\frac{\alpha_1\alpha}{\lambda_1}}\right)+\frac{1}{1+\frac{\alpha_1\alpha}{\lambda_1}}\right]T_2(r_c,t)+\left(1-\frac{r-r_0}{r_c-r_0}\right)\frac{\alpha_1 d/\lambda_1}{1+\frac{\alpha_1 d}{\lambda_1}}\varphi_1(t). \quad (5)$$

В процессах центробежного нанесения покрытий лучистый и конвективный теплообмен с наружной поверхности реализуется в условиях теплоизолированной внутренней поверхности и торцев. Соответствующее нелинейное граничное условие:

$$\lambda_2\frac{\partial T_2}{\partial r}\Big|_{r=R}=-\alpha_z^0(t)\left[T_2-\varphi_2^0(t)\right]_{r=R}-\varepsilon\sigma(T+273)^4\Big|_{r=R}, \quad (6)$$

заменяется линейным:

$$\lambda_2\frac{\partial T_2}{\partial r}\Big|_{r=R}=-\alpha_2(T_2-\varphi_2)\Big|_{r=R}, \quad (7)$$

где λ_2 – коэффициент теплопроводности материала основы; $\alpha_2^0(t)$ – коэффициент теплоотдачи с наружной поверхности вращающегося цилиндра в среду с температурой $\varphi^0(t)$; ε – степень черноты поверхности; σ – постоянная Стефана-Больцмана.

При этом функцию, описывающую изменение температуры внешней среды φ_2, определяют из выражения:

$$\varphi_2=\frac{\alpha_2^0}{\alpha_2}\varphi_2^0+\left(1-\frac{\alpha_2^0}{\alpha_2}\right)T_2(R)-\frac{\varepsilon\sigma}{\alpha_2}\left[T_2(R)+273\right]^4, \quad (8)$$

где α_2 – постоянный коэффициент теплоотдачи, который целесообразно выбирать в интервале изменения коэффициента $\alpha_2^0(t)$.

Расчетный метод вычисления функции φ_2 [33] сводится к следующему. Сначала вычисляют температуру T_2 на внешней поверхности при условии, когда задан только конвективный теплообмен (второе слагаемое в формуле (8), учитывающее излучение, равно нулю). Полученный результат подставляется в формулу (8) для получения более точного второго, третьего и т.д. результатов. Расчетно-экспериментальный метод определения функции φ_2 основан на предварительном проведении нескольких пробных нагревов с целью отработки заданных температурных режимов процесса. Полученные при этом экспериментальные значения температур в детали и на ее поверхности позволяют оценить эффективный коэффициент теплоотдачи, учитывающий конвекцию и излучение, и рассматривать при расчетах только конвективный теплообмен на внешней поверхности. Измеренную при пробном нагреве температуру задают как функцию времени, подставляя ее в формулу (8). Решение тепловой задачи с полученным граничным условием позволяет повысить точность

расчета температуры на внутренней поверхности заготовки, на которую наносится порошковый слой.

Потери на конвекцию рассчитываются следующим образом. Зная угловую скорость вращения детали *n* (об/мин), определяют угловую скорость ω (рад/с) по формуле $\omega = \frac{\pi n}{30}$. Затем определяют вращательное число Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{(\omega \cdot R) \cdot D}{\nu_k}$, используя при этом значения кинематической вязкости среды ν_k газа при комнатной температуре, наружного радиуса *R* и диаметра *D* детали. Далее рассчитывается среднее значение критерия Нуссельта $\overline{Nu} = C_1 \, Pr^{0,35} \, Re^m$, используя число Прандтля *Pr*, вращательное число Рейнольдса *Re*. C_1 и *m* – постоянные величины; $C_1 \approx 0{,}22$, $m = 0{,}35$ (при T = 20 °C) [14]. Коэффициент теплоотдачи α_2 с наружной поверхностью цилиндрической детали, имеющей температуру T_2, в среду с температурой $\varphi_2^0(t)$ определяют по формуле $\alpha_2 = \frac{\overline{Nu}\lambda_2}{D}$, предварительно рассчитав среднее значение критерия Нуссельта $\overline{Nu}$.

Выбор параметров индукционного нагрева.

Основная технологическая особенность индукционного нагрева состоит в том, что выделение тепла происходит бесконтактным методом за счет внутренних источников, выделяемых непосредственно в теле объекта, под влиянием которых оно нагревается тогда, когда температура окружающей среды ниже его температуры. Этот метод нагрева по классификации видов нагрева, предложенной в работе [35], относится к прямому нагреву и по физической сущности в корне отличается от противоположного ему косвенного вида нагрева, когда теплота передается нагреваемому объекту путем соприкосновения его поверхности с какой-либо внешней средой (газообразной, жидкой или твердой), имеющей более высокую температуру.

Возникновение внутренних источников тепла (см. рисунок 2а и 2б) происходит тогда, когда электропроводящий объект, которым в нашем случае является полая стальная заготовка с распределенным по внутренней поверхности порошковым слоем, помещается в цилиндрический индуктирующий провод из медных трубок, по которому пропускается ток промышленной или повышенной частоты. Цилиндрическая форма спиралей в случае необходимости может быть заменена на любую другую форму. Образованная таким образом система индуктор-заготовка называется нагрузкой, так как она является объектом потребления мощности генератором переменных токов. Систему индуктор-заготовка называют также электромагнитной системой (или устройством) поскольку она является объектом, в котором образуется переменное электромагнитное поле и происходят процессы, приводящие к индукционному нагреву.

На рисунке 2 показана $\Delta R = \Delta = \delta_2$ – глубина цилиндрической заготовки радиуса *R*, равная первичной глубине горячего проникновения электромагнитного поля Δ и токов δ в заготовку и нагреваемая за счет внутренних источников тепла; I – первичные тепловые волны, возбуждаемые внутренними источниками тепла, II – вторичные тепловые волны, возбуждаемые внутренними источниками тепла и за счет теплопередачи от более нагретого слоя ΔR; *r* – радиус свободной поверхности слоя; - - - линии напряженности двухмерного электромагнитного поля в зазоре, создаваемом электрическими зарядами на поверхностях индуктора E_{n1} и заготовки E_{n2} ; плотность потока мощности в зазоре: $S_0 = E \times H$, $E = E^B + E^П$ – вихревая (E^B) и потенциальная ($E^П$) составляющие напряженности магнитного *H* и электрического *E* полей ($E^П = e_\varphi U_1 / 2\pi R$); удельная поверхностная мощность, поглощаемая магнитопроводом: $S_1 = E_{t1} H_j$ – тангенциальная напряженность, обусловливающая радиальный компонент S_{0R}; $E_n^{П} = E_n$ – нормальная составляющая напряженности, обуславливающая

азимутальный компонент $S_{0\varphi}$; удельная поверхностная мощность, поглощаемая заготовкой: $S_2 = E_2^B H$.

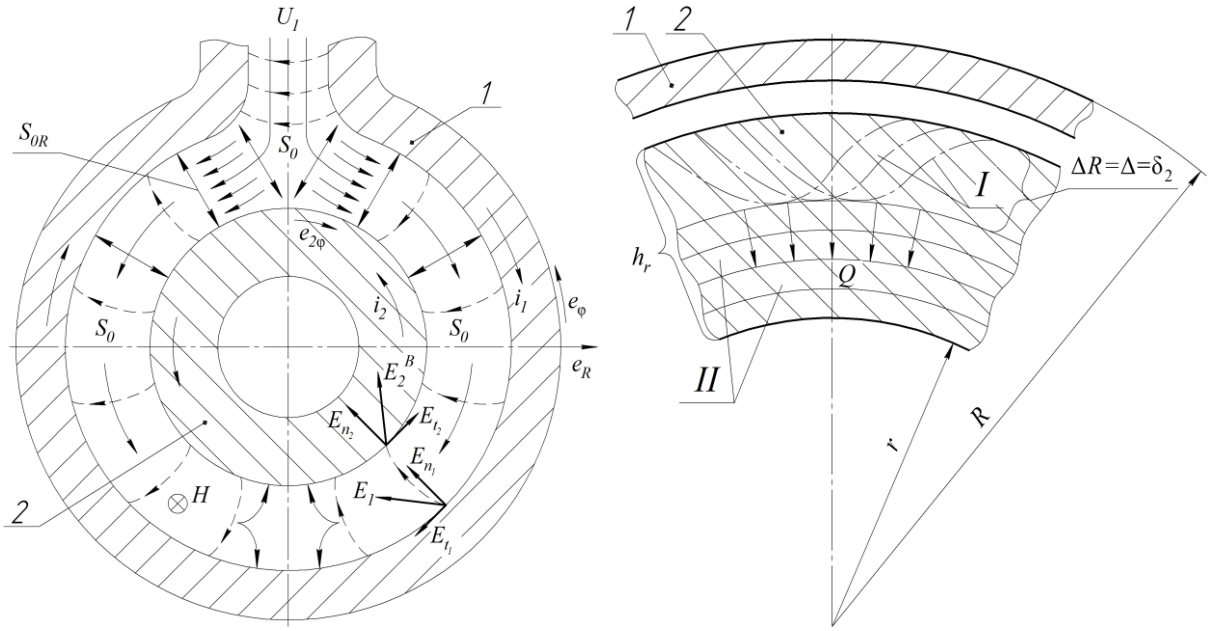


Рисунок 2 – Схема трансформации электромагнитной энергии от магнитопровода индуктора к вращающейся цилиндрической заготовке (а) и тепловой энергии от заготовки к порошковому слою (б): 1 – индуктор; 2 – заготовка с наносимым слоем

При прохождении подведенного от генератора переменного тока i_1 по проводнику в результате самоиндукции в заготовке наводится ток i_2, частота которого совпадает с частотой первичного тока. От подведенного i_1 и наведенных вихревых токов i_2 возникают магнитные H и электрические E поля. Параметры (напряженность и индукция) этих полей зависят от физических свойств помещенного в индуктор материала заготовки.

Плотность потока мощности в зазоре (см. рисунок 2а) определяется вектором Пойтинга S_0 [7]. Мощность эта убывает по мере удаления вдоль зазора в обе стороны от места подвода шин за счет ее поглощения нагреваемым телом S_2 и индуктором S_1. Причем тангенциальная напряженность E_t обусловливает радиальный компонент S_{0R}, а нормальная составляющая потенциальной (безвихревой) напряженности $E_n = E_n^{\Pi}$ – азимутальный компонент $S_0\varphi$. Поле E в зазоре носит двухмерный характер (на рисунке 2а показано штриховыми линиями). Причем его нормальная составляющая $E_п$ создается зарядами на поверхностях индуктора и нагрузки. Трансформация энергии от индуктора к нагрузке через воздушный зазор обеспечивается нормальной $E^{П}$ и вихревой E^{B} напряженностями. Напряженность E^{B} при необходимости можно рассчитать из уравнений Максвелла для электромагнитных полей [36].

Количество тепла Q, выделяемое в деталь за счет внутренних источников, можно определить через электрические параметры, используя закон Джоуля-Ленца:

$$Q = 0,24 i_2^2 \cdot R \cdot t_н \text{ кал.}, \qquad (9)$$

где 0,24 – эмпирический коэффициент перевода электрической энергии в тепловую; $i_2 = e_{2\varphi}/Z$ – сила тока в нагреваемой детали, А; $t_н$ – время нагрева, с; $e_{2\varphi}$ – Э.Д.С., наведенная в теле детали, В; $Z = \sqrt{R^2 + X^2}$ – полное активное R и индуктивное X (реактивное) сопротивление контура тока, Ом.

Расчет электрических параметров индукторных систем приводится в работах [37–40].

С другой стороны, величина индуцированной Э.Д.С. $e_{2\varphi}$ равна скорости убывания магнитного потока

$$e_{2\varphi} = \frac{dH}{d\tau}. \quad (10)$$

Учитывая, что в переменном поле рассматриваемого электромагнитного устройства нагрева зависимость изменения потока *H* от времени *τ* близка к синусоидальной, действующее значение электродвижущей силы (10) можно определить из выражения [6,8]:

$$e_{2\varphi} = 4,44\nu \cdot n \cdot H \approx 4,44B \cdot S \cdot \nu \cdot n \cdot 10^{-8}, \quad (11)$$

где *ν* – частота тока, Гц; *B* – максимальное значение магнитной индукции в зоне нагрева в гауссах (Гс); *n* число витков; *S* – площадь поперечного сечения детали, которая пронизывается магнитным потоком, см^2.

Если подставить (11) в (9), выделяемое количество тепла определится через электромагнитные параметры поля.

Из выражения (11) следует, что Э.Д.С. $e_{2\varphi}$, а, следовательно, и выделяемая в объекте энергия пропорциональна частоте *ν* и магнитному потоку *H*=*B*·*S*. Однако, если частоту токов ν практически можно увеличивать беспредельно, то величина магнитного потока ограничивается величиной тока i_1, проходящего по индуктору, числом его витков, средой, в которой образуется магнитное поле, предельным значением магнитной индукции *B*, обусловленным максимально возможным магнитным насыщением стали (14000…15000Гс) и площадью поперечного сечения детали *S*.

Следующей физической особенностью индукционного нагрева, способного существенно повлиять на выбор частотного диапазона при осуществлении процессов нанесения покрытий, обусловлено явлением поверхностного эффекта. Суть его состоит в том, что плотность тока в индуктирующем проводе и в нагреваемом объекте не одинакова по сечению. Наибольшее значение она имеет на поверхностях, обращенных друг к другу (если индуктирующий провод охватывает нагреваемую заготовку снаружи), и постепенно уменьшается по мере удаления от этих поверхностей. Вызвано это тем, что при протекании по электропроводящей заготовке переменного тока электродвижущая сила (она также называется противоэлектродвижущей, так как наведенный ею ток i_2 препятствует прохождению тока i_1) наибольшей величины индуктируется в центре проводника, в котором концентрируется наиболее плотный магнитный поток. Ближе к поверхности противоэлектродвижущая сила ослабевает, так как в этом направлении ослабевает и магнитное поле. Встречая в центре проводника наибольшее индуктивное сопротивление, ток будет стремиться пройти в направлении наименьшего сопротивления, т.е. вытиснится на поверхность проводника. Чем выше частота *ν* тока, тем больше в центре проводника индуктивное сопротивление и меньше плотность тока. В этом случае ток может быть вытеснен на достаточно тонкий поверхностный слой.

На основании описанной физической особенности индукционного нагрева можно ожидать, что при высокой частоте индуктируемый в теле (заготовке) внутренний источник тепла будет вытеснен в настолько тонкий поверхностный слой, при котором различия между прямым и косвенным нагревом могут либо совсем исчезнуть, либо не будут настолько существенны, чтобы этот внутренний источник тепла специально учитывать в принятой тепловой модели нагрева.

Таким образом, вследствие наблюдаемого явления поверхностного эффекта, плотность тока непрерывно возрастает по направлению от центра проводника к его поверхности, и, наоборот, - уменьшается в обратном направлении. Такое неравномерное распределение токов приводит к неравномерному нагреву заготовок: поверхностные слои нагреваются быстро до высоких температур, а сердцевина нагревается постепенно. Принято условно (по предложению Штеймеца) глубину проникновения электромагнитной волны (см. рисунок 2б) или глубину проникновения токов ∆=δ считать равной такому расстоянию от поверхности (∆*R*), на которой

амплитуда напряженности электрического и магнитного полей уменьшается в *e* = 2,718 раз, а фаза волны изменяется на 1 рад (57°), т.е. определяется по формуле [38, 41]:

$$\delta = 5{,}03 \cdot 10^4 \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\mu \cdot \nu}} \text{ см}, \qquad (12)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление среды, Ом·мм^2/м; μ – относительная магнитная проницаемость, Гс/э; *v* – частота токов, Гц.

Удельное электрическое сопротивление ρ зависит от температуры и для стали возрастает в 10 раз, достигая своего максимального значения с ростом температуры от 20 до 1000 °С. Магнитная проницаемость μ для ферромагнитных материалов (углеродистая сталь, железо, чугун, никель и др.) в интервале 600…700 °С почти не зависит от температуры, но при дальнейшем ее повышении резко падает (в 16 раз для стали 45) и достигает минимального значения, равного магнитной проницаемости вакуума (μ=1). Магнитная проницаемость цветных металлов (медь, алюминий и др.) почти не зависит от температуры тела и практически равна магнитной проницаемости вакуума, т.е. μ = 1.

Ввиду неоднозначной зависимости ρ и μ от температуры для определения глубины проникновения токов в материалы пользуются приближенной эмпирической зависимостью вида

$$\delta = \frac{k}{\sqrt{\nu}} \text{ мм}, \qquad (13)$$

где *k* – коэффициент, зависящий от температуры нагрева материала.

Глубина проникновения тока в сталь при различных частотах, рассчитанная на основании данных таблице 1, сведена в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что с повышением температуры нагрева стали глубина проникновения тока растет и достигает наибольшего значения при температуре потери магнитных свойств (точки Кюри). После достижения этого состояния дальнейшее повышение температуры не вызывает существенного повышения глубины проникновения токов.

Необходимый частотный диапазон и соответствующие ему глубины проникновения токов обеспечивается преобразованиями переменного тока промышленной частоты (50 Гц) в среднюю, равную 2,4 кГц, звуковую – 8…10кГц, повышенную – до 70 кГц, высокую – до 440 кГц, радиочастотную – от 440 кГц и более высокую частоту. В различных видах технологических производств используются установки Т.В.Ч (тиристорные, ламповые или машинные), выпускаемые Санкт-Петербургским опытно-экспериментальным заводом РосНИИ ТВЧ, Таганрогским заводом электротермического оборудования (ТагЗЭТО), Новозыбковским заводом «Индуктор», Дагестанским заводом электротермического оборудования (ДагЗЭТО), а также некоторыми предприятиями электронной промышленности. Они имеют многоцелевое назначение, так как конструируются для нагрева широкого круга объектов, отличающихся друг от друга размерами, формой, электропроводностью, магнитными и теплофизическими свойствами, и могут быть использованы в процессах центробежной индукционной наплавки порошковых материалов. Для удобства в эксплуатации, надежности работы, обеспечения качества продукции и технико-экономической целесообразности реализуемых процессов в них предусматривается возможность осуществлять регулировку мощности, передаваемой в нагреваемое изделие, настраивать и получать при этом согласованные параметры генератора (частота вынужденных колебаний $v_{вын}$, напряжение U_T, ток I_a) с параметрами нагруженного колебательного контура (частотой собственных колебаний $v_{соб.к.}$, индуктивностью X_L, емкостью *C* и током I_u).

Перейдем теперь к обоснованию выбора частоты, т.е. к определению наибольшей пригодности того или иного оборудования для осуществления процессов центробежной индукционной наплавки покрытий. Для определения вида нагрева

(сквозной, глубинный или поверхностный) введем новый параметр относительной (к толщине стенки $X_к$) глубины расположения тепловыделяющего слоя.

Для определения вида нагрева (сквозной, глубинный или поверхностный) введем новый параметр относительной (к толщине стенки $X_к$) глубины расположения тепловыделяющего слоя.

Таблица 1 – Значения коэффициента *k* для некоторых материалов согласно литературным источникам

Материал	Температура, °С	*k*
Сталь [8, 42]	15…20 300 765…1300	20…30 550 575…600
Медь [8, 42]	15…20 100 1000	67 77 155
Алюминий [10, 43]	20 500	85 155
Сплав сормайт [6]	20 1300	50 540

Таблица 2 – Ориентировочная глубина проникновения тока в сталь при различных частотах и температурах нагрева

Частота тока, Гц	Глубина проникновения тока при температурах, см		
	15 °С	800 °С	1000…1300 °С
50	0,5	7,0	8,1
500	0,15	2,2	2,56
2500	0,067	1,0	1,15
8000	-	-	0,64
10000	0,34	0,5	0,8
70000	-	-	0,215
100000	0,011	0,16	-
1000000	0,0034	0,05	-

При индукционном нагреве ориентируются на так называемую горячую глубину проникновения переменного тока – наибольшее значение $\delta_{гор}$ в стальном теле бесконечных размеров. В работах [38, 41–43] ее рекомендуют приближенно определять по формуле

$$\delta_{г} \approx \frac{600}{\sqrt{\nu}}, \text{ мм.} \qquad (14)$$

При этом размеры тела (диаметр, толщина стенки и т.д.) принимаются настолько большими, что закон распределения плотности тока по глубине будет несущественно отличаться от экспоненциального. Расстояние (глубину проникновения токов) отсчитывают перпендикулярно поверхности или по радиусу к центру для цилиндрического тела. Конечная длина отсчета глубины, как уже говорилось, соответствует падению плотности токов в *e* раз, а магнитная проницаемость считается равной единице. В пределах этой глубины выделяется 86% всей тепловой энергии, сообщаемой телу. Нагрев более отдаленных глубин от периферийного нагретого слоя происходит, в основном, только за счет теплопроводности внутрь к холодным слоям.

Если глубина проникновения токов δ превышает толщину стенки заготовки (то есть $\delta_1 > X_к$ или $\frac{\delta}{X_к} > 1$), то реализуется сквозной нагрев.

Предположим, что некоторой толщины порошковый слой, полученный путем предварительного формования в холодном состоянии вращением вместе с заготовкой, удерживается на ее внутренней поверхности и при этом его толщина и толщина стенки заготовки насквозь пронизываются токами. Сначала, ввиду отсутствия хорошего контакта частиц между собой и поверхностью основы, слой имеет низкую электро- и теплопроводность. В связи с этим его нагрев на этом этапе осуществляется, в основном, за счет теплового излучения и конвекции. Выделение тепла за счет внутренних источников в нем ничтожно мало. Порошковый слой в этом состоянии является практически прозрачным для проникающего электромагнитного поля. Однако, затем, при уплотнении и росте контакта между частицами и поверхностью основы электропроводность быстро растет, растет и выделение в слое энергии электромагнитного происхождения, одновременно улучшается теплопроводность. В этот момент реализуется двухсторонний нагрев – со стороны основы и слоя. Ввиду этого наблюдается высокоскоростное скачкообразное выделение энергии в слое и процесс нанесения покрытия становится плохо управляемым (материал слоя расплавляется, перегревается, перемешивается с материалом основы и т.д.).

При этом внутренние источники тепла располагаются в настолько тонком поверхностном слое, что нивелируются различия между прямым и косвенным нагревом, существенно увеличивается время нагрева толстых по отношению к глубине проникновения токов заготовок, растут потери энергии и уменьшается термический к.п.д. нагрева. Для устранения этих недостатков практическими соображениями диктуется еще одно ограничительное соотношение: $\frac{\delta_г}{X_к} \geq 0,2 \div 0,5$. Причем, $\frac{\delta_г}{X_к} = 0,2$ следует расценивать как минимальное предельно-допустимое, а $\frac{\delta_г}{X_к} \geq 0,5$ – как предпочтительное значение. Нагрев деталей, осуществляемый в интервале соотношений $0,5 \leq \frac{\delta_г}{X_к} \leq 1,0$, можно отнести к нагреву с преобладающим влиянием глубинных внутренних источников тепла. В дальнейшем он условно называется «глубинным» нагревом. При нагреве деталей в интервале соотношений $0,2 \leq \frac{\delta_г}{X_к} < 0,5$ степень влияния глубинных внутренних источников тепла уменьшается и возрастает роль теплопередачи от нагретого поверхностного слоя к более холодным внутренним слоям. Преимущественное распространение тепла в данном случае может происходить так же, как и при нагреве внешним источником тепла (в нагреваемой печи, соляной ванне, кислородно-ацетиленовом пламени, в электролите). Поэтому, в отличие от глубинного, этот тип нагрева условно называется «поверхностным».

Таким образом, в зависимости от применяемой частоты токов, возможен нагрев заготовки одной и той же толщины отличающимися по физической сущности методами. В связи с этим логично предположить, что между этими различными типами нагревов существует условная граница раздела $\frac{\delta_г}{X_к} = 0,5$, за пределами которой или,

по крайней мере, на некотором расстоянии от нее, ввиду существенного уменьшения или увеличения влияния внутренних источников тепла и соответствующего обратного увеличения или уменьшения роли теплопередачи, а также ввиду происходящего вследствие этого перерождения поверхностного вида нагрева в глубинный и наоборот, закономерности распределения температурного поля, а, следовательно, и параметры, определяющие его, будут описываться в различной постановке тепловых задач.

Термины поверхностный и глубинный нагрев для процессов наплавки введены по аналогии с терминами, применяемыми в процессах индукционной закалки [38,41,11], однако, неравенство, определяющее интервал соотношения глубины горячего проникновения токов в процессах закалки, соизмеряется не с толщиной стенки, а с глубиной прогреваемого слоя и в отличие от приведенных выше соотношений, рекомендуемых для процессов наплавки, четко разграничивает эти два типа нагрева в зависимости от применяемой частоты. Так, например, согласно рекомендациям работы [38, 41], глубинный нагрев при закалке реализуется тогда, когда $\delta \geq X_к$ (здесь $X_к$ – глубина прогретого или закаленного слоя), что возможно при применении повышенной или так называемой «относительно низкой частоты». В этом случае повышение температуры и выделение тепла происходит почти равномерно по всему слою, подлежащему закалке. Поверхностный нагрев реализуется, когда $\delta \leq 0{,}25 \div 0{,}29 X_к$, что возможно при применении радиочастот. Выделение тепла происходит в тонком поверхностном слое, который значительно меньше глубины закалки.

Установим необходимую для выбора нагревательного оборудования взаимосвязь частоты токов с толщиной стенки заготовки.

Запишем обоснованные выше неравенства для отношения горячей глубины проникновения тока данной частоты в сталь к требуемой толщине заготовки:

$$0{,}2 \div 0{,}5 \leq \frac{\delta_г}{X_к} \leq 1. \qquad (15)$$

С учетом приведенного выше выражения (14) для $\delta_г$ неравенство (15) перепишется в виде

$$0{,}2 \div 0{,}5 \leq \frac{600}{\sqrt{\nu} \cdot X_к} \leq 1.$$

После выполнения преобразований запишем неравенство относительно частоты:

$$\frac{360}{X_к^2} \leq \nu \leq \frac{1440 \div 9000}{X_к^2}, \qquad (16)$$

где частота ν выбирается в кГц, а толщина стенки $X_к$ – в мм.

Частота, определяемая выражением $\nu_{\min} = \frac{360}{X_к^2}$, относится к такому минимальному предельно-допустимому ее значению, при котором наплавка покрытия реализуется при глубинном нагреве заготовки с наибольшим влиянием внутренних источников тепла. Диапазон частот, определяемый выражением $\nu_n = \frac{1440 \div 9000}{X_к^2}$, ограничивается максимально допустимым значением частоты $\nu_{n.\max} = \frac{9000}{X_к^2}$ и

минимальным $\nu_{n.\min} = \frac{1440}{X_к^2}$, обеспечивающим поверхностный нагрев заготовки с меньшей долей внутренних источников тепла. Причем, частота $\nu_{n.min} = \frac{1440}{X_к^2}$ является наиболее предпочтительной в отношении эффективности и обеспечения качества наплавки, так как при выборе ее реализуется пограничный, соседствующий друг с другом, поверхностно-глубинный нагрев.

Введенным выше значениям частот соответствуют определенные значения толщин стенок.

Так, например, толщина стенки заготовки, определяемая из выражения $X_{к.\min} = 6\sqrt{\frac{10}{\nu}}$, соответствует минимальной толщине, которую целесообразно выбирать, чтобы обеспечить допустимый для наплавки нагрев на заданной частоте с максимальным влиянием внутренних источников тепла. Толщина стенки заготовки, определяемая из выражения $X_{к.\max} = 30\sqrt{\frac{10}{\nu}}$, соответствует максимальной толщине, которую целесообразно выбирать, чтобы обеспечить допустимый для наплавки нагрев на заданной частоте с минимальным влиянием внутренних источников тепла. Толщина стенки заготовки, определяемая из выражения $X_{к.п} = 10\sqrt{\frac{14,4}{\nu}}$, соответствует промежуточной толщине, которая при заданной частоте обеспечит предпочтительный для наплавки на заданной частоте пограничный нагрев.

Расчетные значения толщин стенок цилиндрических заготовок (таблица 3), полученные на основании приведенных формул, позволяют установить их взаимосвязь с используемой частотой токов. Данными таблицы целесообразно руководствоваться при выборе оборудования для центробежной индукционной наплавки.

Таблица 3 – Взаимосвязь между выбором толщин стенок цилиндрических заготовок и используемой частотой индукционных токов

Толщина стенки $X_к$, мм:	Частота, кГц							Расчетная формула
	440	70	25	10	8	4	2,5	
Допускаемая минимальная	0,9	2,3	3,8	6,0	6,7	9,5	12,0	$X_{к.\min} = 6\sqrt{\frac{10}{\nu}}$
Предпочти-тельная	1,9	4,5	7,6	12,0	13,4	19,0	24,9	$X_{к.п.} = 10\sqrt{\frac{14,4}{\nu}}$
Допускаемая максимальная	4,5	11,4	19,0	30,0	33,6	47,5	60,0	$X_{к.\max} = 30\sqrt{\frac{10}{\nu}}$

Для наглядности данные таблицы 3 представим в виде графика – рисунок 3, на котором приняты следующие обозначения: 1 – граница максимально допускаемых толщин, соответствующих поверхностному нагреву; 2 – граница предпочтительных переходных толщин, соответствующих промежуточному состоянию между поверхностным и глубинным нагревом; 3 – граница предельно допустимых минимальных толщин, соответствующих глубинному нагреву; область (ограничена кривыми 1 и 2), обеспечивающая заготовкам разных толщин поверхностный нагрев и

условия малой физической активности индукционной системы; область (ограничена кривыми 2 и 3), обеспечивающая заготовкам разных толщин глубинный нагрев и условия средней физической активности индукционной системы.

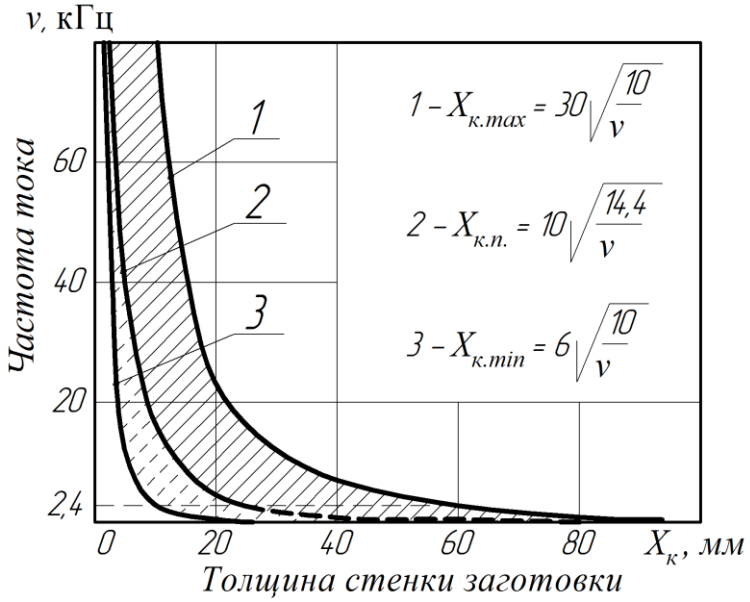


Рисунок 3 – График выбора частоты токов в зависимости от толщин заготовок и требуемого уровня обеспечения физической активности индукционной системы

Как следует из рисунка 3, чтобы осуществить процесс нанесения с поверхностным нагревом, близким к идеальному (без влияния внутренних источников тепла и только за счет теплопроводности), необходимо использовать максимального размера толщину стенки, определяемую в зависимости от частоты токов кривой 1. Размеры допустимых значений толщин, соответствующих поверхностному нагреву, при ослабленном влиянии внутренних источников тепла, ограничиваются кривой 2. Между кривыми 1 и 2 находится область, обеспечивающая выбор толщины, соответствующей поверхностному нагреву. Минимальная толщина стенки, обозначенной кривой 3, соответствует реализации глубинного нагрева при наплавке. Указанные кривые 1, 2 и 3 асимптотически сближаются с осями координат, что указывает на явление стабилизации выбора толщин стенок по частоте.

Так, например, (см. таблица 3) размеры между максимальной и минимальной толщинами стенки колеблются в пределах 0,9…4,5 мм (отличие по толщине 3,6 мм) при радиочастоте 440 кГц и в пределах 18,9…96 мм (отличие по толщине 77,1мм) при частоте 1 кГц. Соответствующие допускаемые минимальные размеры толщин с предпочтительными при использовании радиочастот и частоты 1кГц находятся в интервалах 0,9…1,9 мм (отличие по толщине 1 мм). Наплавка на радиочастотах приводит, таким образом, к сближению границы, определяющей предпочтительный выбор толщины заготовки, с границей выбора допускаемой минимальной толщины заготовки, при которой реализуется глубинный нагрев, а вследствие этого затрудняет практическую реализацию разграничения типов нагрева и обеспечения в дальнейшем оптимальных режимов для осуществления процессов нанесения покрытий. В связи со сказанным, для нагрева в процессах наплавки широкой номенклатуры заготовок целесообразнее всего ограничиться использованием частот, не превышающих 70 кГц, обеспечивающих выбор минимальной, предпочтительной и максимальной толщины стенок заготовок соответственно 2,3; 4,5; 11,4 мм (минимальное и максимальное отличие толщин 2,2 и 9,1 мм), и частот не ниже 2,4 кГц, обеспечивающих выбор стенок толщиной в 12,25 и 60 мм (минимальное и максимальное отличие – 13 и 48 мм).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витязь, П.А. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П.А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларуская думка, 1998. – 583 с.

2. Белявин, К.Е. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов / К.Е. Белявин [и др.]. – Минск.: Ремико, 1997. – 180 с.

3. Дорожкин, Н.Н. Упрочнение и восстановление деталей машин металлическими порошками / Н.Н. Дорожкин. – Минск: Наука и техника, 1975. – 151 с.

4. Молодык, Н.В. Восстановление деталей машин: справочник / Н.В. Молодык, А.С. Зенкин. – М.: Машиностроение, 1989. – 479 с.

5. Ивашко, В.С. Электротермическая технология нанесения защитных покрытий / В.С. Ивашко, И.Л. Куприянов, А.И. Шевцов. – Минск: Навука і тэхніка, 1996. – 375 с.

6. Ткачев, В.Н. Индукционная наплавка твердых сплавов / В.Н. Ткачев [и др.]. – М.: Машиностроение, 1970. – 184 с.

7. Немков, В.С. Теория и расчет устройств индукционного нагрева / В.С. Немков, В.Б. – Л.: Энергоатомиздат, 1988. – 280 с.

8. Слухоцкий, А.Е. Индукторы для индукционного нагрева / А.Е. Слухоцкий, С.Е. Рыскин. – Л.: Энергия, 1974. – 70 с.

9. Демичев, А.Д. Поверхностная закалка индукционным способом / А.Д. Демичев. – Л.: Машиностроение, 1979. – 80 с.

10. Глуханов, Н.П. Сварка металлов при высокочастотном нагреве / Н.П. Глуханов, В.Н. Богданов. – М.–Л.: Машгиз, 1962. – 191 с.

11. Головин, Г.Ф. Высокочастотная термическая обработка: Вопросы металловедения и технологии / Г.Ф. Головин, М.М. Замятнин. – 3–е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1990. – 239 с.

12. Вологдин, В.В. Пайка и наплавка при индукционном нагреве / В.В. Вологдин. – М.: Госэнергоиздат, 1989. – 143 с.

13. А.с. 172417 СССР, МКИ^3 B22d 13/04. Способ автоматической индукционно-флюсовой наплавки / П.С.Колтунов (СССР). Заявл. 23.11.62; Опубл. 19.10.65 // Открытия. Изобретения. – 1965. – № 13. – С.48.

14. Максимович, Б.И. Эксплуатационная стойкость биметаллических дизельных клапанов / Б.И. Максимович, Д.А. Дудко, Н.Г. Агафонов [и др.] // Автоматическая сварка. – 1968. – № 1.– С.60–62.

15. Фогель, А.А. Промышленное применение токов высокой частоты / А.А. Фогель. – М.: Машгиз, 1952. – 156с.

16. Фролов, В.В. Теоретические основы сварки: учебное пособие / В.В. Фролов [и др.]; под ред. В.В. Фролова. – М.: Высшая школа, 1970. – 592 с.

17. Дорожкин, Н.Н. Центробежное припекание порошковых покрытий при переменных силовых воздействиях / Н.Н. Дорожкин [и др.] – Минск.: Наука и техника, 1993. – 160 с.

18. Kashitsin, L.P. Teretical bases for centrifugal moulding of powder materials in layers / L.P. Kashitsin, A.L. Khudoley A. – Int. J. of materials and Product Technology. – V. 15, № 3–5. – 2000. – P. 205–214.

19. Кашицин, Л.П. Восстановление зубчатых колес типа шестерня–полумуфта / Л.П. Кашицин, И.А. Сосновский, А.Л. Худолей, Ю.Н. Гафо // Наука – производству. – 1999. – № 6. – С.18–20.

20. Kashitsin, L.P. Technology of shells manufacturing / L.P. Kashitsin, A.L. Khudoley, I.A. Sosnovski, S.E. Klimenko // CO-MAT-TECH’98; 6 medzinarodna vedecka konferencia. – Trnava, 1998. – P. 439–445.

21. Кашицин, Л.П. Центробежное оборудование для нанесения порошковых покрытий / Л.П. Кашицин, А.Л. Худолей // Мир техники и технологий. – 2002. – № 1. – С.17–21.

22. Сосновский, И.А. Термические параметры центробежного индукционного нанесения порошковых покрытий / И.А. Сосновский, Ю.Н. Гафо // Инженерно–физический журнал. – 2011. – Т.84, №6. – С.1135–1142.

23. Белявин, К.Е. Индукционный нагрев в процессах центробежного нанесения покрытий / К.Е. Белявин, И.А. Сосновский, А.Л. Худолей // Научно-теоретический и информационно-методический журнал «Вестник Фонда фундаментальных исследований», № 3, 2013. – С. 68-85.

24. Кашицин, Л.П. Закономерности охлаждения детали с внутренним покрытием, полученным методом центробежного индукционного припекания / Л.П. Кашицин, А.И. Жорник, И.А. Кирпиченко // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1995. – № 1. – С. 19–26.

25. Кашицин, Л.П. Расчет кинетики уплотнения порошкового слоя в процессе центробежного индукционного припекания покрытий / Л.П. Кашицин, А.И. Жорник, И.А. Кирпиченко, С.А. Донских // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1994. – № 3. – С. 63–70.

26. Дорожкин, Н.Н. Кинетика уплотнения порошкового слоя при силовом активировании процесса припекания / Н.Н. Дорожкин [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2002. – Т. 46. – №2. – С.115–118.

27. Чепурко, М.И. Производство биметаллических труб и прутков / М.И. Чепурко [и др.]. – М.: Металлургия, 1986. – 240 с.

28. Снеддон, И. Преобразование Фурье / И. Снеддон. – М. – 1955. – 667 с.

29. Карташов, Э.М. Аналитические методы теплопроводности твердых тел / Э.М. Карташов. – 2-е изд. доп. – М.: Высшая школа, 1985. – 480 с.

30. Карслоу, Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер; пер.с англ. – М.: Наука, 1963. – 488 с.

31. А.с. 394165, МКИ^2 B23F 7/04, B22P 3/02. Устройство для получения покрытий / Дорожкин Н.Н., Кашицин Л.П., Зуев И.М., Маджуго В.Е. – № 1662240/22-01; Заявл. 24.05.1971; Опубл. 22.08.1973 // Открытия. Изобретения. – 1977. – № 34. – С.42.

32. Мотовилец, И.А. Теплопроводность пластин и тел вращения / И.А. Мотовилец. – Киев: Наукова думка, 1969. – 144 с.

33. Кихтенко, С.Н. Способ линеаризации тепловой задачи при индукционном нагреве цилиндра / С.Н. Кихтенко [и др.] // Сб. научн. трудов «Математические модели физических процессов и их свойства. – Таганрог: ТГПИ, 2001. – С.74–77.

34. Исаченко В.П. Теплопередача / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сухомел. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоиздат, 1981. – 416 с.

35. Безручко И.И. Индукционный нагрев для объемной шатмповки. – Л.: Машиностроение, 1987. – 128 с.

36. Демирчян, К.С. Машинные расчеты электромагнитных полей / К.С. Демирчян, В.Л. Чечурин. – М.: Высшая школа, 1986. – 210 с.

37. Бабат, Г.И. Индукционный нагрев металлов и его промышленное применение / Г.И. Бабат. – М.–Л.: Энергия, 1965. – 310 с.

38. Лозинский, М.Г. Промышленное применение индукционного нагрева / М.Г. Лозинский // АН СССР, 1958. – 280 с.

39. Слухоцкий, А.Е. Установки индукционного нагрева: учебное пособие для вузов / А.Е.Слухоцкий, В.С.Немков, Н.А.Павлов, А.В.Бамунэр; под ред. А.Е.Слухоцкого. – Л.: Энергоиздат, 1981. – 328 с.

40. Шамов, А.Н. Высокочастотная сварка металлов / А.Н. Шамов, И.В. Лунин, В.Н. Иванов. – Л.: Машиностроение, 1977. – 200 с.

41. Николаев, Е.Н. Термическая обработка токами высокой частоты / Е.Н. Николаев, И.С. Коротин. – М.: Высшая школа, 1970. – 327 с.

42. Шамов, А.Н. Проектирование и эксплуатация высокочастотных установок / А.Н. Шамов А.Н., Бодажков В.А. – Л.: Машгиз, 1974. – 220 с.

43. Высокочастотная электротермия: справочник / Под ред. А.В. Донского. – М.–Л.: Машиностроение, 1965. – 564 с.

Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРО - И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Овчинников В.И., Судник Л.В., Давыдкин В.Н.
ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством» государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа» НАН Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь,
e-mail: impuls@bn.by

Аннотация. Создание новых композиционных материалов (КМ) 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 оксидов кремния и алюминия на структуру и свойства композиционного материала на основе полимерной матрицы.

Целью работы являлось исследование влияния наполнителей из микро- и нанопорошков оксидов на свойства композиционного материала на полимерной основе и получения композитов с новым уровнем свойств. Свойства полученных КМ 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. Показано, что пластичность композитов, наполненных частицами гексагональной фазы, монотонно уменьшается с увеличением размера частиц. Однако при этом оказывается, что не только размер влияет на свойства материала. При примерно одинаковом размере частиц образцы композитов показывают различные пластичность и характер разрушения, что обусловлено фазовым составом частиц наполнителя.

Ключевые слова: *частицы, оксиды, структура, свойства, полимерная матрица, композиционные материалы*

Введение. Двадцать первый век по праву называют веком композиционных материалов, как и предполагалось ещё в прошлом столетии [1, 2]. Природные и даже синтетические материалы в их естественном виде уже не вполне удовлетворяют требования конструкторов, архитекторов и технологов. Научно-технический прогресс предполагает применение новых и эффективных композиционных материалов с различными комплексами свойств и различного назначения.

Интерес к исследованию композитов обусловлен, прежде всего, их широким практическим применением. Наполнение твердыми микро- и нанодисперсными частицами с «активной» поверхностью придает таким материалам ряд полезных для эксплуатации свойств: повышает жесткость, снижает коэффициент теплового расширения, повышает сопротивляемость ползучести и вязкость разрушения и т.д. Проблемы описания взаимосвязи «структура - свойства» для композитов 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.

Для корректного описания таких структурно-сложных объектов как композиты необходимо учитывать три группы факторов, а именно, структуру матрицы, структуру наполнителя и уровень взаимодействий между ними. Широкие исследования и теоретические описания подобного рода материалов в течение многих лет проводились в рамках механики сплошных сред (континуальной механики) и термодинамических концепций. Однако применение подобных концепций не дает удовлетворительного описания свойств подобных материалов.

Полимерные композиционные материалы обладают высокими физико-механическими характеристиками при низкой плотности. С развитием техники, в особенности авиационной, ракетной и космической, возникла необходимость в материалах, имеющих повышенную прочность при высоких температурах. Поэтому все чаще начинают обращаться к керамо- наполненным композиционным материалам на основе металлов, полимеров и соединений с высокими температурами плавления и отличительными физико-техническими характеристиками [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.

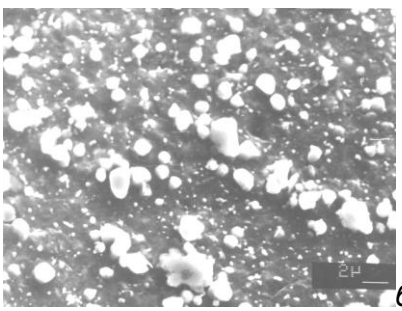
Материалы и методики исследования

Матричный материал. Матрица в композиционных материалах обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжений. 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^2; химическая стойкость, высокие диэлектрические свойства после отверждения: диэлектрическая проницаемость при 1 МГц - 3,2-4,5, удельное объемное электрическое сопротивление – 1×10^{13}-8×10^{14} Ом·м, тангенс угла диэлектрических потерь 0,01-0,03; малая усадка - 0,5-3,6 %; прекрасная адгезия к металлам, стеклу и ряду других материалов [5-8].

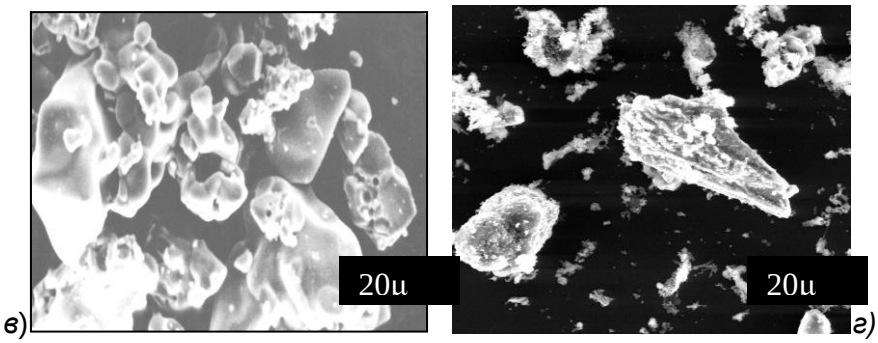
Проведенный анализ показал, что при примерно одинаковых свойствах полимерных смол, применяемых в качестве матричного материала, выбор эпоксидной смолы обоснован доступностью, простотой технологического применения, низкой усадкой, низким коэффициентом теплопроводности, высокими: ударной вязкостью и удельным объемным электрическим сопротивлением. В работе в качестве матрицы использована эпоксидная смола ЭД -20.

Наполнители. Наполнители воспринимают основную долю нагрузки композиционных материалов. Чем выше прочность и модуль упругости наполнителя, тем выше прочность и жесткость композиционного материала [9]. На основании анализа литературных данных и предварительных исследований в качестве наполнителей выбраны: порошок корунда Al_2O_3 с размерами микрочастиц 1-20 мкм и 60 - 80 мкм, обладающий низким коэффициентом температурного расширения $8\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$, высокой диэлектрической проницаемостью при частоте 1ГГц, и удельным объемным электрическим сопротивлением при 373 К - 10^{12} Ом·м [10] и порошок SiO_2 с размерами частиц 1 - 20 мкм и 60 - 80 мкм, имеющий высокие прочностные, диэлектрические свойства и совместимость с различными материалами (рис. 1, *а -г*), а также нанопорошки Al_2O_3 (рис.2), и диоксида кремния SiO_2 (удельная поверхность 139.5 м^2/г средний размер частиц около 100 нм). отличающиеся по размеру частиц и степени агрегированности. Порошки Al_2O_3 имели гексагональную модификацию.

а)



б)



в) *г)*

а) микрочастицы SiO_2, размером 1-20 мкм; *б*) микрочастицы Al_2O_3, размером 1-20 мкм; *в), г*) микрочастицы порошка размером 60-80 мкм

Рисунок 1 - Морфология порошков, использованных в качестве наполнителей при изготовлении

Исследования фракционного состава и морфологии нанопорошков Al_2O_3 проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. С этой целью порошки препарировали по специально разработанной методике с использованием ультразвукового распыления на угольную подложку, нанесенную на кристалл соли. Для изучения поверхности разрушения композитов использовали метод двухступенчатых реплик. Область когерентного рассеяния $D_{окр}$ рассчитывали по формуле Селякова - Шеррера из полуширины $B_{0,5}$ дифракционных пиков плоскостей (111).

Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы порошков, имеющие γ-модификацию, кроме размеров, отличаются и степенью агрегированности.

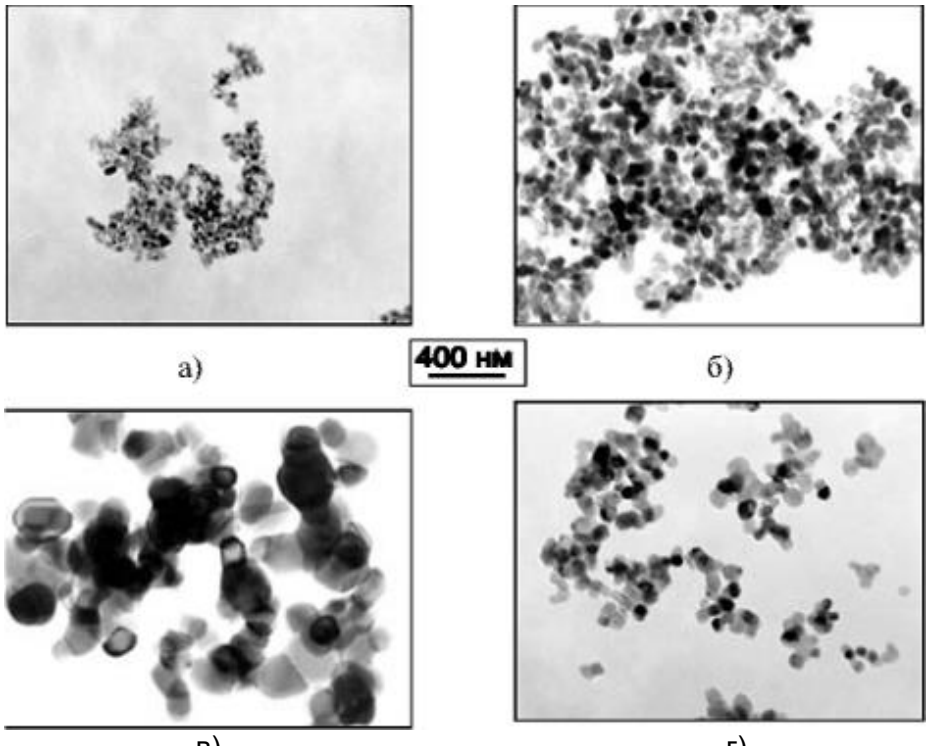


Рисунок 2 - Структура нанопорошка Al_2O_3 применяемого в качестве наполнителя

Наночастицы порошка (рис. 2а) представлены в виде плоских агрегатных образований размером более 20 нм. По наличию межчастичных промежутков можно сделать заключение, что наночастицы имеют относительно слабую связь между собой. В отличие от рассмотренного порошка порошок Al_2O_3, образует агломераты, включающие сильно связанные частицы (рис. 2в). Частицы порошков (рис. 2 б, г), слабо связаны друг с другом, о чем свидетельствует их распределение на реплике.

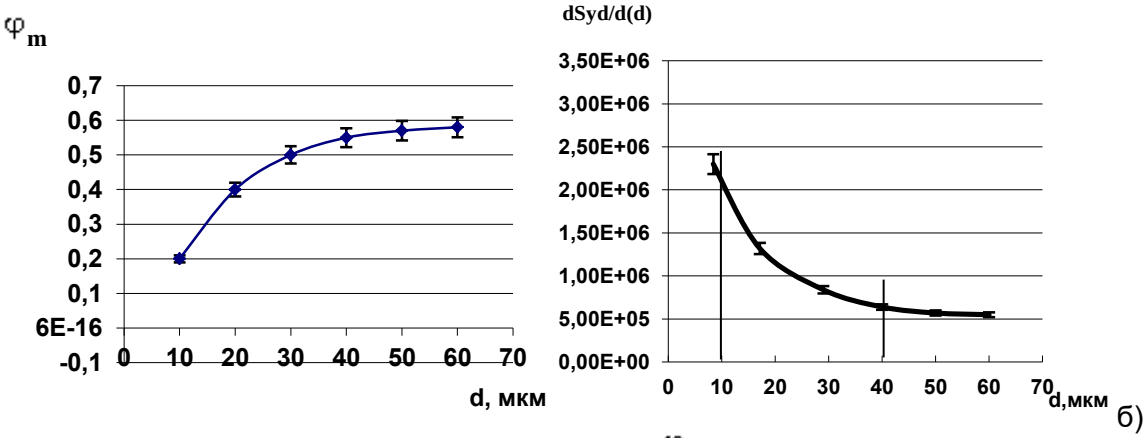
Влияние размера микрочастиц наполнителя на свойства композиционного материала

Механические свойства композита определяются соотношением свойств наполнителя и матрицы, а также прочностью связи между ними [11]. В частности, наличие границ раздела между наполнителем и матрицей существенно увеличивает трещиностойкость материала, ведет к повышению характеристик вязкости разрушения. Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего), их соотношения, распределения наполнителя получены материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств.

Известно [9], что размер частиц наполнителя влияет на свойства композиционных материалов. Композиционные материалы с дисперсной структурой характеризуются рядом параметров: формой, размером частиц, распределением дисперсной фазы по размерам частиц, удельной поверхностью наполнителя, протяженностью границы раздела фаз, плотностью упаковки частиц, соотношением фаз в системе и обобщенным параметром - среднестатистическим расстоянием между частицами (*a*).

От размера частиц зависит плотность упаковки [10] и наполнения. Основной характеристикой плотности упаковки дисперсных наполнителей является коэффициент упаковки, который определяет максимальную объемную долю (φ_m) частиц в заданном объеме. В работе [11] была получена зависимость $\varphi_m = f(d)$, для порошков алмаза и карбида бора различной дисперсности. В нашей работе параметр φ_m определяли экспе-риментально как отношение насыпной плотности ($\rho_{нас}$, ГОСТ 11035 - 64) к истиной плотности ($\rho_{ист}$) наполнителя, определяемой пикнометрическим методом. Если провести графическое дифференцирование зависимости $\varphi_m = f(d)$, то можно выделить три характерных области: : область I ($d \geq 40$ мкм), область II ($10 \leq d \leq 40$ мкм) и область III ($d < 10$мкм) (рис. 3).

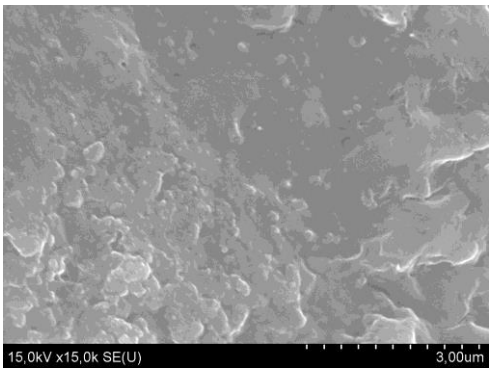
Для дисперсных наполнителей с размером частиц > 40 мкм параметр φ_m практически не зависит от *d* и равен среднестатистической плотности кубической упаковки частиц (≈0,55).

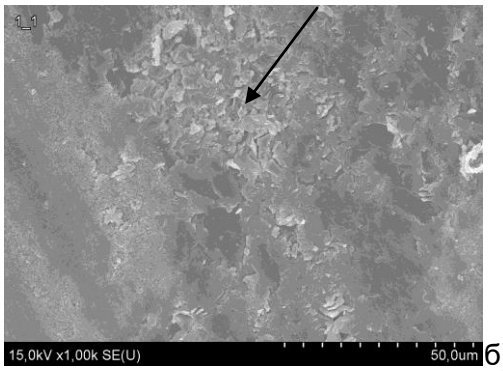


а) б)

а) зависимость коэффициента упаковки φ_m от размера частиц *d*;
б) зависимость отношения удельной поверхности $dS_{уд} / d$ от размера частиц *d*
Рисунок 3 - Зависимости коэффициента упаковки и удельной поверхности от размера частиц порошка SiO_2

С уменьшением размера частиц плотность их упаковки и параметр φ_m, снижаются, особенно быстро при размере частиц < 10 мкм. Это связано как с изменением формы частиц, так и с образованием достаточно прочных и крупных агломератов из отдельных частиц (рис. 4). При этом присутствуют два вида пор - внутри агломерата и вне его, причем сумм-марная пористость возрастает, что ведет к снижению $\rho_{нас}$ и параметра φ_m.

а) 



б)

а) равномерное распределение частиц SiO_2 в полимерной матрице;
б) образование агломератов (по стрелке) из частиц SiO_2
Рисунок 4 - Структура композиционного материала на полимерной основе ЭД-20 с наполнителем из порошка SiO_2

Таким образом, способность наполнителей образовывать агломераты начинает проявляться при определенном размере частиц (< 40 мкм).

Следует отметить, что не наблюдается четкой связи между удельной поверхностной энергией твердого тела (γ) и способностью частиц к агломерированию. Так, для SiO_2 γ = $12 \cdot 10^{-5}$ Дж/см^2, а снижение величины φ_m начинается при d < 35 мкм. Вероятно, поверхностная энергия зависит от удельной поверхности наполнителя, так как показано в [12], что потенциальные кривые поверхностной энергии изменяются для наполнителя с различным размером частиц.

Для дисперсных частиц с известным диаметром удельную поверхность наполнителя можно рассчитать по формуле:

$$s_{уд} = k / \rho_{ист} \cdot d, \quad (1)$$

где k - коэффициент, учитывающий форму частиц;
k = 6 для сферических частиц;
k = 12 - для призматических частиц.

На кривой зависимости удельной поверхности от размера частиц $S_{уд} = f(d)$ также можно выделить три характерные области (рис. 3). Такое деление наполнителей по размеру частиц хорошо коррелирует с экспериментальными данными по агрегации частиц и значению φ_m. Размеры частиц наполнителя определяют такие их свойства как плотность упаковки, способность к агломерации, удельная поверхность и поверхностная энергия. Увеличение удельной поверхности наполнителя приводит к возрастанию доли граничного слоя в системе полимер плюс наполнитель и росту протяженности границы раздела фаз в композиционных материалах. Это обусловливает зависимость характеристик композиционного материала от свойств граничного слоя.

Размер частиц влияет как на процесс формирования и параметры дисперсной структуры композиционного материала, так и на эпюру полей напряжений и, следовательно, на свойства такого материала.

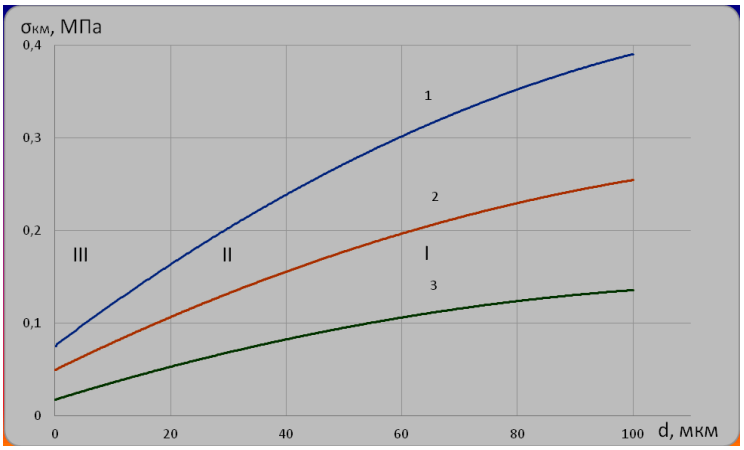
При введении в полимер наполнителя с d < 10 мкм не достигаются значения $\varphi_m \approx 0{,}55$; чем меньше частица, тем меньше φ_m. Это связано с повышением устойчивости агломератов наполнителя при смешении и появлении в системе полимер плюс наполнитель пустот и пор. Это доказывает, что процесс формирования структуры композиционного материала и его параметры зависят от размера частиц наполнителя.

Частица наполнителя в композиционном материале является концентратором напряжений [13]. При приложении механических напряжений к композиционному материалу вокруг частицы наполнителя возникают напряжения ($\sigma_{км}$), уровень которых зависит от прикладываемого внешнего напряжения (σ_x) и радиуса частицы (r_v) [11]. Для

системы полимер плюс наполнитель с коэффициентом Пуассона (v), равном 0,35, по формуле

$$\sigma_{км} = \sigma_x (1 - v)\sqrt{2r} \quad (2)$$

были рассчитаны напряжения для частиц разного размера при трех уровнях внешнего напряжения (рис. 5). На кривых 1 - 3 можно выделить три области характерных напряжений при $d \geq 40$ мкм (I область), $10 < d < 40$ мкм (II область) и $d \leq 10$ мкм (III область), что совпадает с распределением частиц по размеру, полученным при анализе других характеристик.

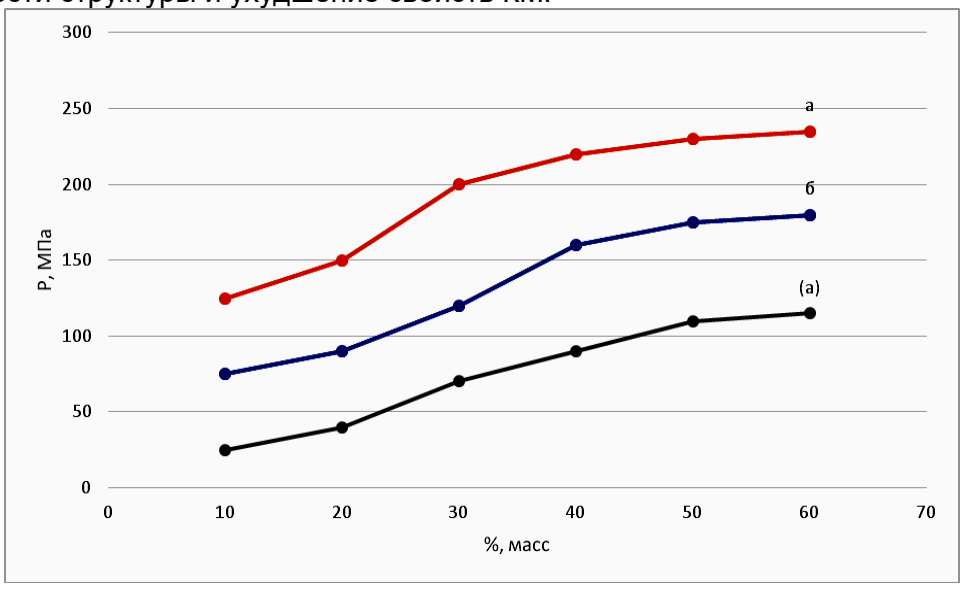


1 - 60; 2 - 40; 3 - 20.

Рисунок 5 - Зависимость напряжения: от размера частиц наполнителя

На рис. 5 приведены исследования некоторых физико - механических свойств образцов КМ в качестве матрицы, которых использовали эпоксидную смолу с наполнителями из порошка Al_2O_3 с размером частиц 1-20 мкм. Концентрация наполнителя в матрице изменялась от 10 до 40 масс. %, т. к. при большем наполнении ухудшаются физико-механические свойства КМ.

Анализ результатов приведенных на рисунках 3 и 5 и зависимостей: разрушающего напряжения при растяжении ($\sigma_р$), изгибе ($\sigma_и$) и ударной вязкости (рис. 6) от содержания наполнителя показал, что перечисленные выше характеристики для размера частиц наполнителя 1-20 мкм и толщины пластины 0,2 - 0,4 мм увеличивают свои значения с увеличением количества наполнителя до 40 масс. %. Дальнейшее повышение % содержания наполнителя в матрице приводит к увеличению пористости, дефектности структуры и ухудшение свойств КМ.



а) при растяжении ($\sigma_р$),б) изгибе ($\sigma_и$) и ударная вязкость (*а*)

Рисунок 6 - Влияние содержания порошка Al_2O_3 на разрушающее напряжение КМ

Таким образом, все дисперсные наполнители, применяемые для полимеров, по значению параметров φ_m, $S_{уд}$, агрегирующей способности, протяженности границы раздела фаз, доле граничного слоя и уровню напряжений в композиционном материале можно разделить по размеру частиц на три основные группы:

- первая группа - низкодисперсные с диаметром частиц $d \geq 40$ мкм;
- вторая группа - среднедисперсные с диаметром частиц $10 \leq d < 40$ мкм;
- третья группа - высокодисперсные с диаметром частиц $d < 10$ мкм.

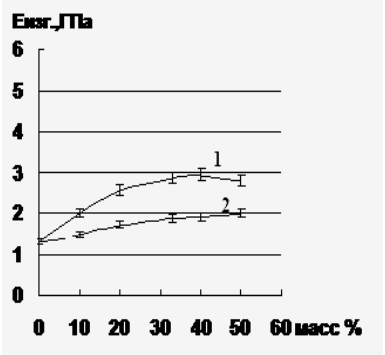
Размер микрочастиц влияет как на процесс формирования и параметры структуры композиционного материала, так и на свойства материала.

Свойства полученных КМ 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.

Применение нанодисперсных наполнителей. В традиционных полимерных композиционных материалах (ПКМ) фаза наполнителя имеет микронные размеры (как в нашем случае, диаметр частиц составляет 1 - 20 мкм). В полимерных нанокомпозиционных материалах (ПНКМ) размеры частиц фазы - наполнителя составляют менее 100 нм. [14, 15].

Влияние наноразмерных порошков на свойства эпоксидных композитов в целом изучено еще недостаточно, причиной этого является сложность производства нанопорошков и их введения в полимерную матрицу. В работе использовали нанопорошок диоксида кремния SiO_2 (удельная поверхность 139.5 $м^2/г$) и оксида алюминия Al_2O_3 со средним размером частиц около 100 нм. Проведено исследование упругих свойств композитов на базе эпоксидно - диановой смолы ЭД-20 и полиэтиленполиамина (отвердителя) при добавке наноразмерных порошков диоксида кремния SiO_2 и Al_2O_3. Для сравнения с теоретическими расчетами были изготовлены образцы из эпоксидной смолы с отвердителем и с добавлением различной объемной концентрацией нанопорошков SiO_2 и Al_2O_3 от 0 % до 40 %. Для успешного перемешивания смолы ЭД-20, отвердителя и нанопорошка, эпоксидную смолу нагревали на «водяной бане» - опуская емкость с эпоксидной смолой в воду температурой 50 - 60 ^oC. Так как при перемешивании трех компонентов в композите возникали пузырьки воздуха, 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).

При увеличении концентрации порошка от 0 до 15 % наблюдается рост характеристик и при 15 % достигает максимума. Изменение модуля упругости при этом составило на 23 %. При дальнейшем увеличении концентрации порошка значительного роста механических характеристик не наблюдалось. Высокое содержание наполнителя ухудшают свойства гетерогенного материала, поскольку наполнитель сам обусловливает концентрацию напряжений в матрице.



1- наполнитель порошок SiO_2 (80-100 нм); 2- наполнитель порошок Al_2O_3(80-100 мкм)

Рисунок 7 - Зависимость модуля упругости композита от содержания наполнителя

Выполненные исследования показали, что эпоксидные полимеры (ЭП) с ростом концентрации нанонаполнителя из Al_2O_3, обнаруживают изменение механических характеристик, зависящее как от дисперсности порошка, так и его способности образовывать агрегаты и агломераты различной степени связности.

Образцы для исследований микротвердости изготавливали смешиванием компонентов эпоксидной композиции, как с порошком Al_2O_3, так и с порошком SiO_2 в необходимом количестве с последующим отверждением в соответствующих формах по режиму: +20 °С, 8ч + 80 °С, 6ч. В зависимости от содержания использованного наполнителя (5 %, 10 %, 15 %, 20 %) получали по четыре разновидности полимерного композита, диаметром d = 25 мм, высотой h = 20 мм.

На полученных образцах измеряли микротвердость H_μ. Нагрузка на индентор составляла 5Н. среднее значение H_μ рассчитывали по 10 - 15 отпечаткам. В таблице 1 приведены результаты свойств КМ на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с наполнителем из нанопорошка оксида кремния с содержанием 5 %, 10 %, 15 % и 20 %.

Таблица 1 - Физико-механические показатели эпоксидных композиций с различным соотношением оксида кремния

Индекс ПКМ	Твердость, МПа				Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Удлинение Δ L, %
	Т = 20ºС, сутки		Т = 55ºС 10 ч	Т = 90ºС 5 ч		
	1	7			Т = 25ºС	Т = 25ºС
105	90	340	354	375	22,5	7,2
110	80	370	386	405	23,2	8,2
115	105	331	372	390	11,4	2,4
120	95	310	357	380	18,8	3,3

Образцы для испытаний на растяжение изготавливали на основе эпоксидной смолы с наполнителем из нанопорошков Al_2O_3 (фракции 30 -100 нм) в виде пластин шириной 30 мм, длиной 150 -200 мм (рис. 8,а), из которых вырезали образцы в форме лопаток (рис. 8,б). Испытания проводили на разрывной машине при скорости перемещения подвижного захвата 10 мм/мин.

а) заготовки из стеклоткани пропитанной эпоксидной смолой с нанонаполнителем;
б) образцы КМ для испытаний на растяжение

Рисунок 8 - Образцы композиционного материала на основе полимерной матрицы с нанонаполнителем из порошка Al_2O_3

На рисунке 9 приведены зависимости предельной степени деформации $\varepsilon_м$ от концентрации Al_2O_3 при которой образцы не подвергаются разрушению. Они соответствуют четырем вариантам композита с наполнителями разной фракции и агломерированности. Во всех случаях наблюдается монотонное уменьшение $\varepsilon_м$ с ростом содержания Al_2O_3, однако его интенсивность зависит от особенностей

наполнителя. Наибольшее снижение деформационной способности имеет место для композита 1. В свою очередь, у композита 4 для приведенного на рисунке интервала концентраций С это изменение не превышает 2 %. Даже при С = 20 мас. % Al_2O_3 величина $\varepsilon_м$ у него остается достаточно высокой и составляет 15 %.

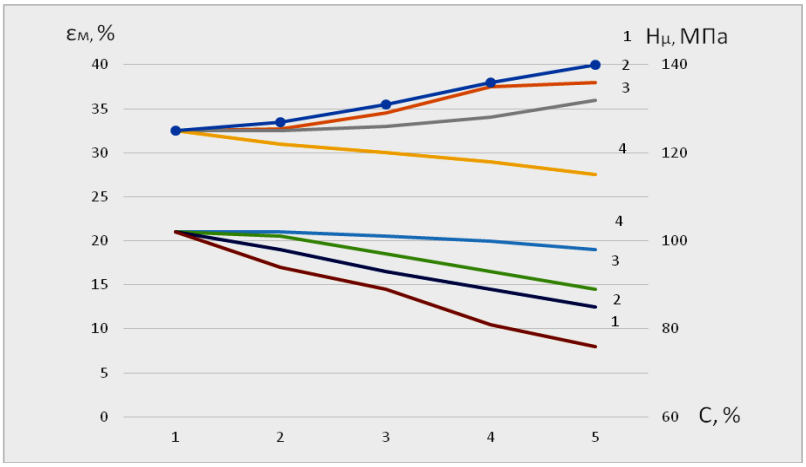


Рисунок 9 - Зависимости деформации до разрушения $\varepsilon_м$ и микротвердости $H_μ$ из композитов ЭД-20 - Al_2O_3 от содержания наполнителя (С %)

Микротвердость композитов 1 - 3 обнаруживает закономерное поведение, при увеличении С отмечается повышение значений $H_μ$ (рис.9). Вместе с тем для композитов 1 - 3 характерно неравномерное распределение частиц Al_2O_3 на поверхности разрушения, свидетельствующее о расположении их по границам. У композита 4 отмечается более гомогенное распределение наполнителя.

Из приведенных результатов видно, что пластичность композитов, наполненных частицами гексагональной фазы, монотонно уменьшается с увеличением размера частиц. Однако при этом оказывается, что не только размер влияет на свойства материала. При примерно одинаковом размере частиц (20,7 и 22,2 нм) образцы композитов 2 и 4 показывают различные пластичность и характер разрушения.

Поведение композита 4, отличающееся от композита 2, можно связать с различием в типах кристаллической решетки Al_2O_3 и, как следствие, различием химических свойств поверхности наполнителя. На поверхности γ-модификации Al_2O_3 (образец 2) суммарное содержание центров адсорбции почти в 1,5 раза больше по сравнению с α-модификацией (образец 4). Это обстоятельство предполагает более сильное взаимодействие на границе раздела фаз полимерная матрица-наполнитель в случае использования γ- Al_2O_3. В таблице 2 приведены результаты свойств полученных композитов в зависимости от содержания нанонаполнителей.

Таблица 2 - Свойства композиционных материалов в зависимости от содержания наполнителя

Наполнитель	Свойства	Содержание наполнителя, масс. %				
		10	20	30	40	50
Al_2O_3	$\sigma_и$, МПа	240	250	270	290	260
	ε, 10^6,Гц	5,6	6,3	6,5	7,2	7,3
	ρ, ом·м	10^{13}	$2\cdot10^{14}$	$3*10^{14}$	$7\cdot10^{14}$	$4\cdot10^{14}$
SiO_2	$\sigma_и$, МПа	190	210	240	270	270
	ε, 10^6,Гц	7,4	8,2	8,3	9,6	9,4
	ρ, ом·м	$5\cdot10^{13}$	$9\cdot10^{13}$	$2\cdot10^{14}$	$6\cdot10^{14}$	$3\cdot10^{14}$

Результаты механических и диэлектрических свойств полученных композиционных материалов на основе полимерной матрицы (ПМ) модифицированной наночастицами керамических порошков свидетельствуют о возможности применения КМ данного класса для изготовления деталей в форме тел вращения (рис. 10).

Рисунок 10 - Образец обтекателя из ПМ модифицированной частицами из Al_2O_3 и SiO_2

Заключение. Свойства полученных КМ 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.

При увеличении концентрации нанопорошка с 0 до 15 % наблюдается рост механических характеристик и при 15 % достигает максимума. При дальнейшем увеличении концентрации порошка значительного роста механических характеристик не наблюдалось. Высокое содержание наполнителя ухудшают свойства гетерогенного материала, поскольку наполнитель сам обусловливает концентрацию напряжений в матрице.

Анализ зависимостей: разрушающего напряжения при растяжении, изгибе и ударной вязкости от содержания наполнителя показал, что перечисленные характеристики для размера частиц наполнителя 1-80 мкм и толщины пластины 0,2 - 0,4 мм увеличивают свои значения с увеличением количества наполнителя до 40 масс. %. Дальнейшее повышение % содержания наполнителя в матрице приводит к увеличению пористости, дефектности структуры и ухудшению свойств КМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопян, Н. С. Композиционные материалы – материалы будущего / ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – 1976. – Т. 23, № 3. – С. 243-245.

2. Липатов, Ю. С. Будущее полимерных композиций / Киев: Наук. думка, 1984. – 135 с.

3. Плескачевский, Ю. М. Актуальные проблемы развития науки о полимерах / Международная научно-техническая конференция «Полимер-ные композиты-98»: сб. трудов. – ИММС НАН Б. – Гомель, 1998. с. 4-19.

4. Кербер, М. Л., Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология Кербер, М. Л., В. М Виноградов, Г. С. Головкин // Под ред. А.А Берлина - СПб.: Профессия, 2008.- 560 с.

5. Whites, K. Full W Wave Computation of Constitutive Parameters for Lossless Composite Chiral Materials / IEEE Trans. Antennas Propagat. 1995.Vol.43,№ 4. P. 376-384.

6. Чернявский, С.А. Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов / Чернявский С.А., Пыльников В.К, Тимофеев А.Н. //21 век Тр. межд. конф.- М., 2002. с. 145-151.

7. Жигун, И.П. Свойства пространственно-армированных пластиков / И.П. Жигун, В.А. Поляков // Рига: Зинатне, 1978. - 215 с.

8. Бухаров, С. В. Конструкции из композиционных материалов / - 2000-№1.- с. 43-49.

9. Наполнители для полимерных композиционных материалов**:** справочное пособие / Пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. - М.: Химия, 1981. - 736 с.

10. Симонов-Емельянов, И.Д. и др. В сб.: Наполнители полимерных материалов / М. - МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского. - 1983. - С. 147.

11. Симонов-Емельянов, И.Д. Основы создания композиционных материалов / И.Д. Симонов-Емельянов, В.Н. Кулезнев //Учебное пособие.- М.- МИХМ, 1986.- 173 с.

12. Пол, Д. Полимерные смеси / Д. Пол, С. Ньюмен // В 2 т. М.: Мир, 1981.Т. 1 - 550 с.; т. 2 - 453 с.

13. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: учебник / А.А. Батаев, В.А. Батаев // Новосибирск: Изд. НГТУ, 2002. - 384 с.

14. Берлин, А.А. Принципы создания композиционных полимерных материалов/ М.: Химия, 1990. –240 с.

15. Сабуров, В.П. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров. А.Н. Черепанов, М.Ф. Жуков / Новосибирск. Наука. 1995. -344 с.

Глава 5 МАСШТАБНЫЕ УРОВНИ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

[1]Короткевич С.В., [2]Панин С.В.
[1] Гомельэнерго,
г. Гомель, РБ
korotsv@tut.by
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
г. Томск, РФ
svp@ispms.ru

Нашим учителям В.Г. Пинчуку и В.Е. Панину посвящается

Введение. Трибонагружение с определённой долей обобщения можно классифицировать как способ развития малоамплитудной (≈ 0,04 мкм) многоцикловой знакопеременной деформации растяжения-сжатия поверхностных объёмов материала, обусловленное действием нормальных и тангенциальных сил. Циклическое воздействие нагрузок по механизму «сдвига + поворот» приводит к формированию в поверхностных слоях вихревой ротационной структуры, по периметру которой постепенно образуются микропоры [1]. Объединение микропор развивается посредством образования микротрещин. В результате формируется замкнутый контур – лепесток изнашивания. Схема зарождения ротационной структуры при изнашивании представлена на рис. 1.

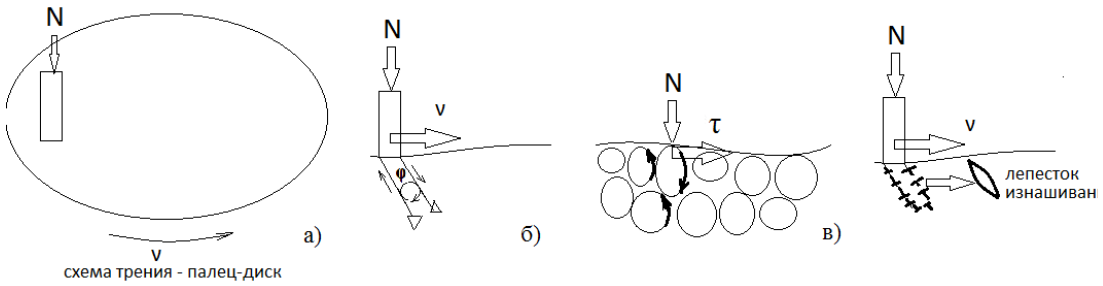


Рисунок 1 – Схема зарождения ротационной структуры: а) схема трения; б) и в) формирование ротационных структур; г) схема движения дислокаций по границам ротационных структур при формировании лепестка изнашивания

Методы испытаний. Исследовался поликристаллический никель чистотой 99,99%. Образцы в виде тонких дисков полировались электролитически и отжигались в вакууме 0,133 мПа при 973 К. Испытание на трение пары Ni – Mo проводилось на машине АЕ-5 с точной установкой площади контактирования при удельной нагрузке ≈ 84 кПа и линейной скорости ≈ 0,5 м/с. Электронно-микроскопические исследования никеля осуществлялись на микроскопе ЭВМ-100АК и Hitachi-H800 методом тонких фольг на «просвет». Разрешение Hitachi H-800 составляет ≈ 0,1 нм. Методика препарирования образцов никеля для просвечивающей электронной микроскопии приведена в работе [2].

Результаты экспериментов и их обсуждение. В работе [2] методами ФМР и электронной микроскопии установлен циклический характер изменения плотности дислокаций при трибонагружении никеля. Каждый цикл этих осцилляций связан с послойным микроразрушением тонкого поверхностного объема, реализуемого дислокационными механизмами. Как следует из хода зависимости $\Delta H(t)$, на процессы деформации и разрушения поверхностного слоя влияет предыстория состояния кристаллической решетки (рис. 2). Исходя из лепесткового механизма разрушения, установленного в [3], упрочнение ювенильной поверхности нижележащего слоя в

каждом последующем цикле будет происходить при большем остаточном деформационном упрочнении, а его разрушение – при большей критической плотности дислокаций [4, 5, 6]. Анализ зависимости уширения линии ФМР (Δ*H*) и интенсивности изнашивания (*I*) от времени (рис. 2) показывает, что периодически повторяющиеся максимумы интенсивности изнашивания соответствуют минимумам плотности дислокаций [3].

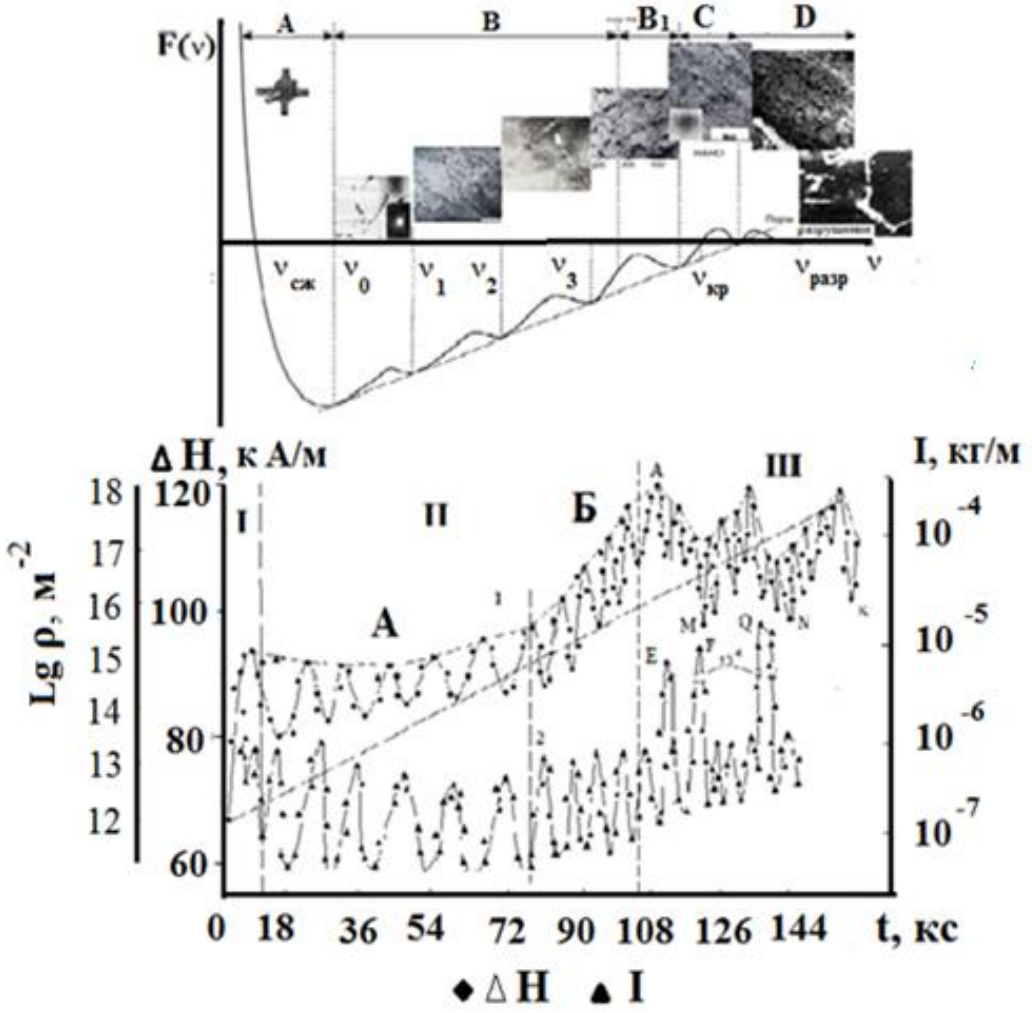
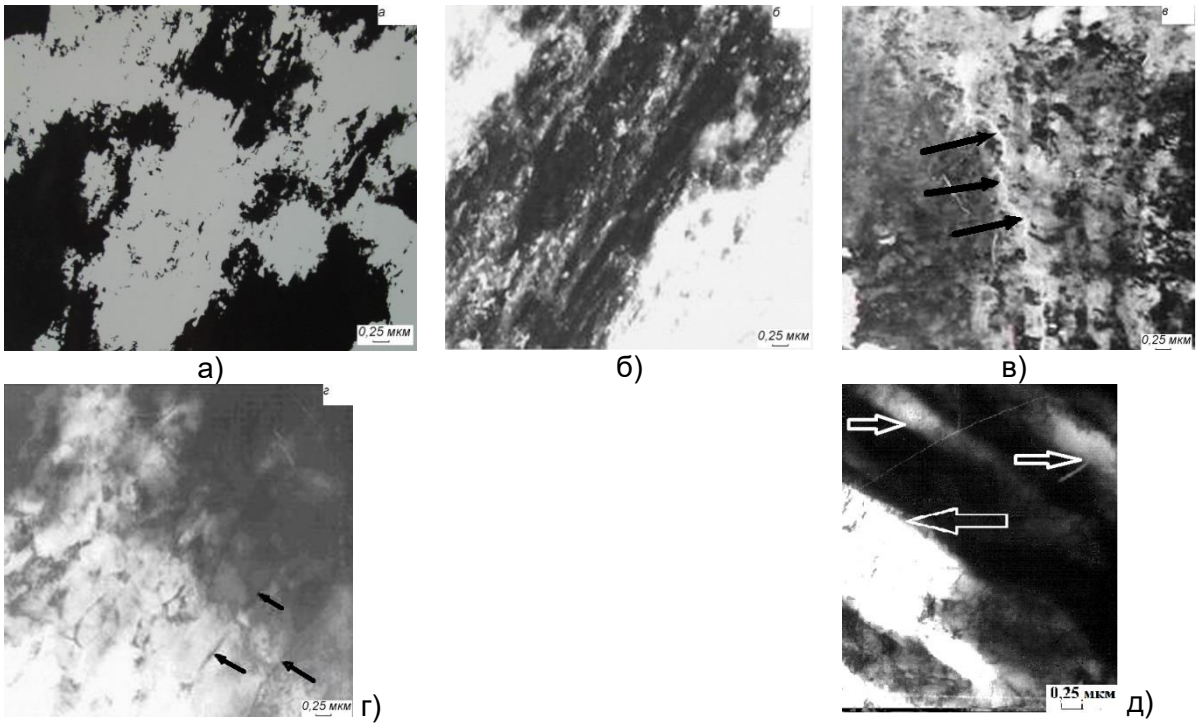


Рисунок 2 – Зависимость кинетики структурных изменений поверхностного слоя никеля при трибонагружении: зависимость потенциала Гиббса (*F*) от молярного объёма (υ) структурных элементов; зависимость уширения линии ФМР (Δ*H*), плотности дислокаций (ρ), интенсивности изнашивания (*I*) от времени трения (*t*)

Очевидно, что плотность дислокаций увеличивается до некоторого максимального критического значения, после которого происходит её снижение (рис. 2, кривая 1), сопровождающееся увеличением интенсивности изнашивания (рис. 2, кривая 2). Для начальных этапов нагружения характерна выраженная ячеистая структура (рис. 3, *а*), которая подобна структуре, формирующейся при деформировании прокаткой при низких температурах [7]. При дальнейшем нагружении на фоне сохраняющейся высокой плотности дислокаций наблюдается более равномерное их распределение: размеры областей с высокой плотностью дислокаций ($\rho = 1{,}2 \cdot 10^{16}$ м$^{-2}$) уменьшаются, а число таких областей на единицу объема возрастает. Они состоят из дислокационных петель и дислокационных диполей и по мере нагружения приобретают форму тонких жгутов, ориентированных в основном вдоль направления скольжения (рис 3, *б*). В этой структуре формируются микротрещины, ориентированные вдоль образований из жгутов (рис. 3, *в*, показано стрелками).



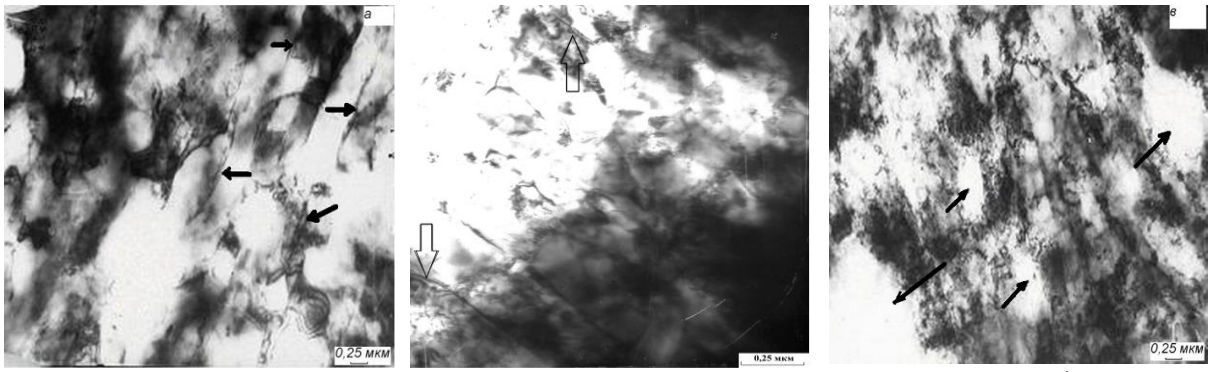
а) б) в) г) д)

Рисунок 3 – Микроструктура поверхностного слоя никеля: а) зарождение усталостных трещин; б) тонкие расщелины в полосах скольжения; в) микротрещины; г) зарождение тонких расщелин в полосах скольжения; д) макротрещины

Природа этих микротещин, по-видимому, связана с усталостными процессами, при которых локальный рост температуры в областях фактического контакта приводит к коалесценции распределенных по объему зерна вакансий в микропоры, с последующим образованием очагов разрушения. Скольжение при малых амплитудах нагружения формирует ряд тонких сдвигов, которые, выходя на поверхность, создают интрузии, экструзии или промежуточные дефекты. При дальнейшем нагружении поверхностные несовершенства структуры мигрируют в действующие зоны скольжения, превращая их в тонкие расщелины (рис. 3, *г*) [8, 9]. Эти процессы характерны для этапа, установившегося трибонагружения. При разрушении между участками материала, ослабленного надрывами, скачкообразно распространяются трещины (рис. 3, *д,* стрелки).

Для микроструктуры, соответствующей первому этапу образования глубоких спадов на кривой $\Delta H = f(t)$, характерна тенденция к расслоению поверхностного слоя (рис. 4, *а*). Основными элементами структуры являются вытянутые полосы с отчетливо очерченными границами. Границы полос скольжения (рис. 4, а) состоят из большого скопления дислокаций, образующие соответствующие стенки. Микродифракционные исследования таких структур показали большую (до десяти градусов) разориентировку в смежных областях, линейные размеры которых составляют ≈ 0,2 – 0,5 мкм. В направлении границ этих полос ориентируются тонкие двойники (показаны стрелками на рис. 4, *а*).

Локализация деформации в узких полосах сдвига приводит к пластическому расслоению материала по их границам. Этот процесс может стимулироваться присутствием двойников (рис. 3.5, б). Появление многочисленных микропор внутри и по границам блоков связано со скачкообразным ростом температуры в областях фрикционного контакта, диффузионной подвижностью вакансий и их коагуляцией. Под действием внешней нагрузки микропоры становятся концентраторами напряжений, приводя к транскристаллитному разрушению (рис. 4, *в*) [10, 11].



а) б) в)

Рисунок 4 – Микроструктура транскристаллитного разрушения: а) полосы структурного расслоения никеля (t = 113,4 кс, стрелки); б) двойник (стрелка) и трещины вдоль и поперёк полос скольжения (t = 115,2 кс); в) поры (стрелки)

При повышенных температурах в результате коагуляции микропор образуются полости округлой формы (рис. 4, в, стрелки). Последнее определяет формирование пор размерами намного более одного микрона, что соответствует мезоуровню пластической деформации. Этот процесс может стимулироваться развитием межзеренного скольжения [12].

Достаточный рост микропор и их слияние реализует интеркристаллитное разрушение на пересечении границ и по зернограничным направлениям (рис. 5, поз. Д). Анализ картины интеркристаллитного разрушения в никеле свидетельствует о развитии смешанном механизме излома: при хрупком разрушении (рис. 5, поз. А) наблюдаются элементы вязкого излома, как и в пределах вязкого излома (рис. 5, поз. Б) видны элементы хрупкого раскалывания.

Анализ полученных результатов показал [13], что основными микроструктурными элементами диспергированного поверхностного слоя являются: 1) зоны с высокой плотностью дислокаций, со временем нагружения приобретающие форму тонких жгутов, ориентированных вдоль направления скольжения; 2) полосы скольжения и многочисленные тонкие двойники по их границам, являющиеся источниками зарождения мелких трещин; 3) многочисленные микропоры внутри и по границам зерен; их коагуляция приводит к формированию очагов транскристаллитного и интеркристаллитного разрушения.

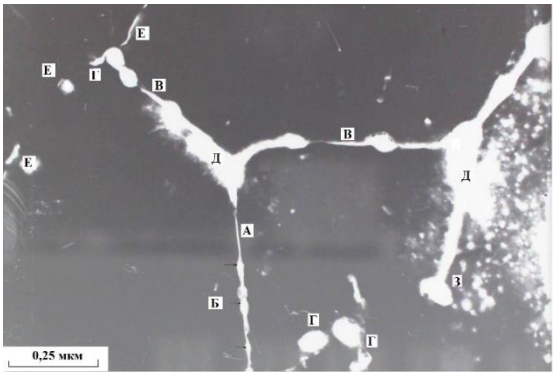


Рисунок 5 – Интер- и транскристаллитное разрушение

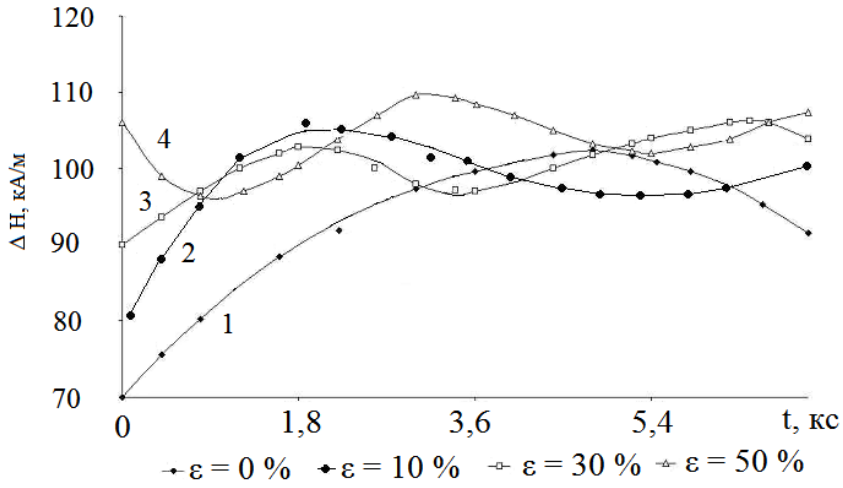
Длительное фрикционное нагружение приводит к прогрессирующему разрыхлению поверхностного слоя, связанному с возрастанием числа очагов разрушения. Согласно литературным данным, неравновесные вакансии на узлах решетки никеля в условиях пластической дисторсии формируют механизмом коалесценции микропористость, которая является прекурсором пластических сдвигов мезо- и макромасштабов, определяющих образование частиц износа [14].

Влияние предварительной деформации прокаткой на разрушение поверхностного слоя никеля при трибонагружении. Существенную роль в развитии процессов упрочнения и разрушения поверхностного слоя при трибонагружении играет предварительно сформированная (до начала фрикционного нагружения) структура материала под действием внешнего воздействия, в частности, деформации прокаткой.

Как и в предыдущем разделе исследовали поликристаллический никель чистоты 99,99 % с исходным размером зерна 20÷70 мкм. Перед трибонагружением структура материала формировалась путём прокатки серии образцов с различной степенью обжатия (10 ÷ 50 %). Для создания однородной структуры исходный материал отжигали в вакууме (0,133 мПа) при T=973 К в течение $t \approx 18$ кс.

На рис. 6 представлены зависимости ширины линии (ΔH) ФМР в образцах с различной предварительной степенью пластической деформации (ε) от времени трибонагружения. Во всех случаях имеет место осциллирующий характер изменения $\Delta H = f(t)$. Последнее, а также анализ ПЭМ-изображений поверхностного слоя образцов показывают, что наблюдаемая периодичность связана с развитием характерных стадий пластической деформации и разрушения, протекающих в тонких поверхностных слоях. Сопоставление зависимостей $\Delta H = f(t)$ для различных ε отмечает уменьшение временной продолжительности цикла изменения прочностных характеристик с возрастанием предварительного наклёпа материала (рис. 6, кривая 1) [15]. Одновременно уменьшается амплитуда уширения линии ФМР (ΔH) с увеличением пластической деформации (ε). Речь идёт не об абсолютном значении ΔH, а об разнице между величинами ΔH_{max} и $\Delta H_{мин}$ для любой кривой. Так на рис. 6 для кривых 1–4, эта разница составила соответственно: ≈ 30 кА/м; ≈ 25 кА/м; ≈ 15 кА/м; ≈ 13 кА/м.

По мере увеличения степени пластической деформации и соответственно аккумулированной энергии в поверхностном слое снижается амплитуда (ΔH) или уровень критической плотности дислокаций, по достижении которого происходит отслаивание поверхностного слоя (рис. 6, кривые 1–4). Чем выше уровень предварительной деформации, тем меньше необходимо энергии деформации до достижения критической величины плотности дислокаций, при которой начинается его разрушение.



1 – ε = 0 %; 2 – ε = 10 %; 3 – ε = 30 %; 4 – ε = 50 %

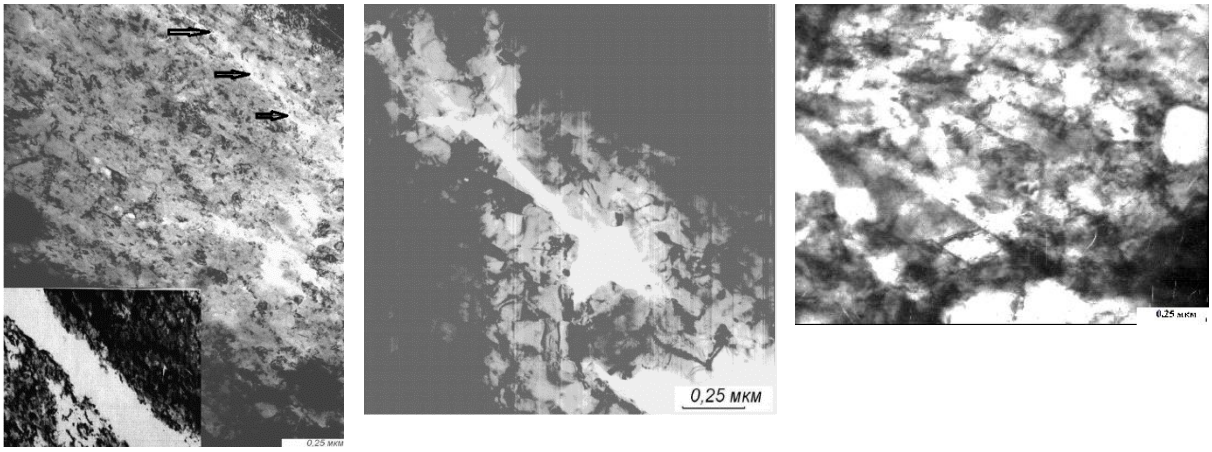
Рисунок 6 – Зависимость ширины линии ΔH от времени трения t в никеле с различной степенью предварительной деформации ε

При ε = 40–50 % критическое диспергирование кристаллической решётки металла, формирующееся в процессе предварительной деформации, приводит к релаксации накопленной энергии деформации посредством лепесткового механизма разрушения поверхностного слоя уже на начальных этапах фрикционного нагружения. Этот процесс обуславливает уменьшение ΔH (рис. 6, кривая 4). Наблюдаемое возрастание коэффициента деформационного упрочнения (K) (рис. 6, кривая 3) при значениях предварительной деформации 30 % объясняется тем, что в

кристаллической решётке имеет место генерация дислокаций в процессе трибонагружения, за счёт чего достигается предельный уровень диспергирования и разрушения тонкого поверхностного слоя. В исходных, образцах (ε = 0 %) была относительно низкая плотность дислокаций $\approx 5 \cdot 10^{12}$ м$^{-2}$.

В процессе прокатки образуется ячеистая субмикроструктура, где наблюдаются области с пониженной плотностью дислокаций (ячейки), окружённые дислокационными сгущениями в виде трёхмерных сеток (границы ячеек). Характерными структурными элементами границ ячеек являются дислокационные диполи, петли и дислокации различных систем скольжения. При деформации до ε = 30 % наблюдается рост ширины границ ячеек, а размер ячеек (d) уменьшается до ≈ 1 мкм. Прокатка до ε =40 – 50 % незначительно уменьшает *d*, а плотность дислокаций в границах существенно возрастает [15].

Исследования методом ПЭМ образцов никеля с ε = 0 % на начальных этапах фрикционного испытания (*t* = 0,9 кс) обнаружило формирование нанокристаллической структуры с размером блоков ≈ 10^{-2} мкм, квазиравномерно распределённых по объёму поверхностного слоя. Кроме того, обнаруживается тенденция к появлению очень мелких микротрещин по границам этих текстурных образований с характерными размерами: 0,01 мкм по диаметру и 0,10 мкм по длине (рис. 7, а, стрелки) [13].



а) б) в)

Рисунок 7 – Изменение структуры никеля до деформирования (ε = 0 %) и при времени трения (*t*): а) *t* = 0,9 кс (вставка *t* = 5,4 кс); б) *t* = 9 кс; в) t = 10,8 кс

При увеличении времени фрикционного нагружения распределение дислокационных кластеров становится более неравномерным. Размеры большинства скоплений дефектов остаются прежними, однако на их фоне формируются линейно вытянутые полосы скольжения с очень мелкими дислокационными кластерами внутри них. Дислокации внутри полос сильно искривлены, что также является подтверждением развитого поперечного скольжения. При *t* = 5,4 кс границы мелких блоков становятся более чёткими и возрастает количество областей с высокой плотностью дислокаций. Для микроструктуры характерно образование устойчивых полос скольжения и формирование магистральных трещин (рис. 7, а, вставка), ориентированных вдоль этих полос. Микроструктура полос скольжения характеризуется равномерно расположенными, мелкими (*d* < 0,04 мкм) дислокационными скоплениями.

Такие нанокристаллические и субмикроскопические фрагменты микроструктуры обуславливают высокую степень упрочнения [16]. На этапе разрушения поверхностного слоя *t* = 9 кс, на фоне ранее сформированной наноструктуры в некоторых зёрнах наблюдаются признаки расслоения материала в виде тонких лепестков, ориентированных в направлении скольжения. Помимо разрушения вдоль

границ зон в виде хрупких сколов (рис. 7, б), фиксируются многочисленные микропоры и трещины, ориентированные вдоль и поперёк СМК (рис. 7, в). Трансформация структуры из квазиравномерного распределения дислокационных скоплений в полосы скольжения приводит к формированию поверхностных сдвигов и надрывов, а затем, и поверхностных трещин [17].

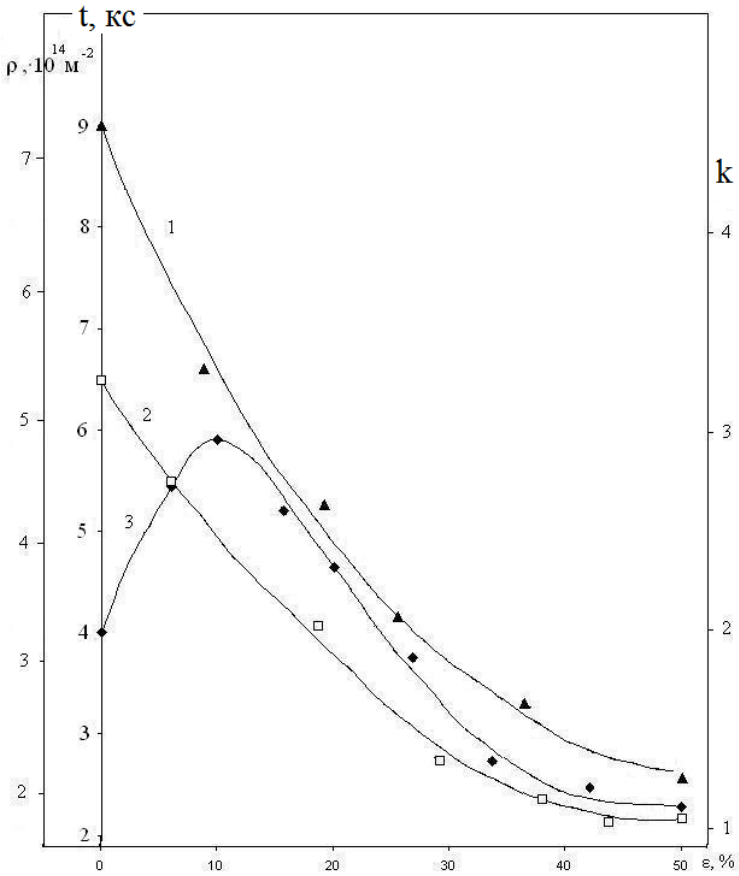
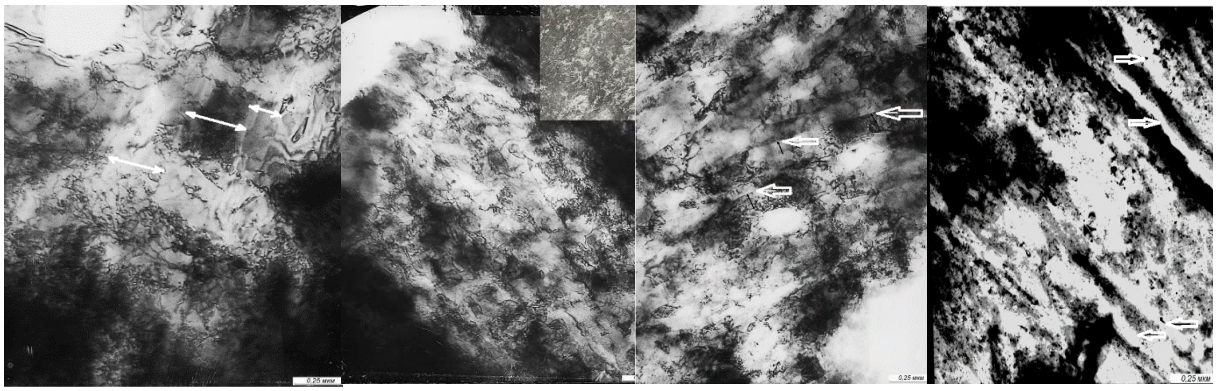


Рисунок 8 – Параметры упрочнения поверхностного слоя никеля: 1 – зависимость периода осцилляций $\Delta H = f(t)$, 2 – критической плотности дислокаций разрушения ($\rho_к$) и 3 – коэффициента упрочнения (K) от степени предварительной деформации (ε)

Такой вид синергетического развития процессов упрочнения характерен для металла без предварительной прокатки (ε = 0 %, рис. 7, а – в). Наблюдается увеличение длительности цикла изменения прочностных свойств поверхностного слоя в 2 – 3 раза по сравнению с материалом после предварительного наклёпа (ε = 30 % и 50 %, рис 6). Более высокая степень упрочнения наступает при ε = 10 % (рис. 8, кривая 3, ε = 10 %).

Отличная картина упрочнения и разрушения поверхностного слоя наблюдается в предварительно деформированном никеле. Формируются полосы скольжения и поры. Рассмотрим динамику процессов упрочнения и разрушения при трибонагружении на примере образцов с ε = 30 и 50 %.

Прокатка оставляет характерные полосы скольжения как элементы фрагментированной структуры (рис. 9, а, стрелки). Ширина полос скольжения изменяется от ≈ 100 до ≈ 400 мкм. Внутри полос обнаружены НК состояния с переменными векторами разориентации. Под действием внешних напряжений при трибонагружении из ячеистой структуры, предварительно сформированной при прокатке, уже на начальных этапах фрикционного нагружения формируется структура в виде вытянутых в направлении скольжения жгутов (рис. 9, б) [18].



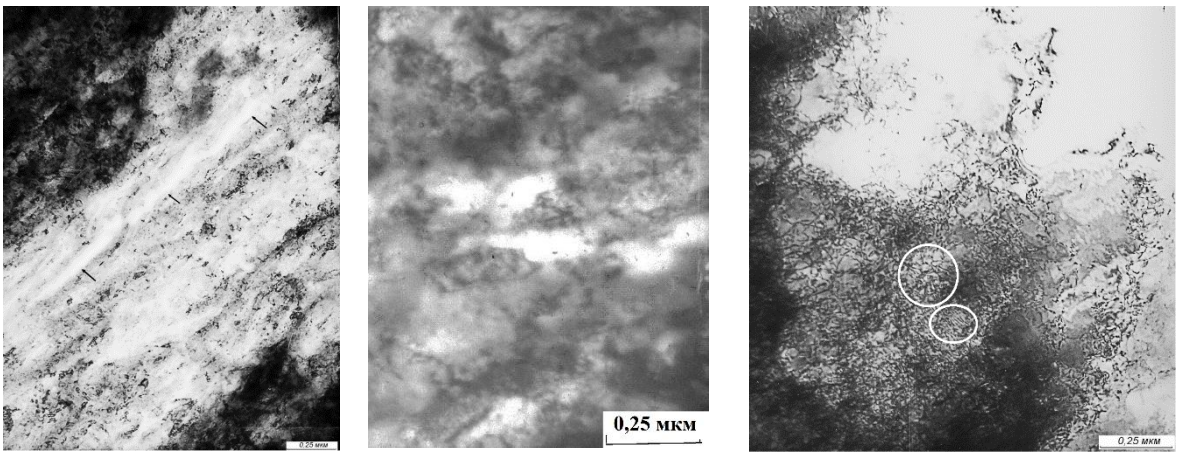
а) б) в) г)

Рисунок 9 – Изменение структуры никеля с предварительной деформацией ε = 30 % при различном времени трения: а) исходная структура; б) *t* = 0,6 кс (вставка 1,2 кс) при ε = 30 %; в) *t* = 1,8 кс (ε = 30 %); г) *t* = 3 кс (ε = 30 %)

Динамика развития микроструктурных процессов в некоторых зёрнах отмечает тенденцию к трансформации предварительно сформированной ячеистой структуры (*d* ≈ 2 –5 мкм) в квазиравномерное распределение субмикроскопических дислокационных сплетений размерами 0,2 ÷ 0,4 мкм, являющихся (рис. 9, б, вставка) элементами этих жгутов. При дальнейшем нагружении (*t* = 1,8 кс) из этих дислокационных конфигураций формируются полосы скольжения, в которых образуются многочисленные поры (рис. 9, в) и интрузии в виде клиновидных трещин.

В результате поперечного движения дислокаций в полосах скольжения возникают поперечные субмикротрещины, что обуславливает формирование пластинчатой субмикроструктуры [19] (рис. 9, в, стрелки). Максимумам циклов $\Delta H = f(t)$ соответствует крайне диспергированная субмикроструктура с обилием элементов разрушения (надрезов в виде интрузий, микропор, микротрещин и др.). Эти трещины носят транскристаллитный характер и распространяются вдоль полос скольжения (рис. 9, г, стрелки). Развитию интрузий и экструзий способствует развитое скольжение во вторичных системах.

Анализ субмикроструктуры (рис. 9, в) показывает, что при *t* = 1,8 кс, составляющей ≈ 50 % одного цикла изменения прочностных свойств, сформировались полосы скольжения, а также поры. Далее микротрещины трансформируются трещины, ориентированные в основном, по направлению полос скольжения.



а) б) в)

Рисунок 10 – Микроструктура никеля при больших деформациях (ε): а) ε = 50 %, *t* = 0,6 кс; б) ε = 50 %, *t* = 3,0 кс; в) ε = 50 %, *t* = 1,2 кс

Если в образцах без прокатки (ε = 0 %), процессы микроразрушения определялись инкубационным периодом накопления упругой энергии деформации в результате трибонагружения, то при ε = 50 % этот критерий достигнут в результате

предварительной деформации прокаткой (рис. 6, кривая 4). Аналогичная зависимость наблюдается для ε = 40 %. ПЭМ-исследования образцов (ε = 50 %) показали, что уже на начальных этапах фрикционного нагружения (t = 0,6 кс) в полосах скольжения формируются микротрещины с соотношением ширины и длины ≈ 0,05/0,5 мкм, ориентированные параллельно полосам скольжения (рис. 10, а, стрелка). Дальнейшее нагружение до t =3 кс приводит к формированию пластинчатой субструктуры с сильно развитой пористостью, которая составляет ~ 25 % от наблюдаемой площади (рис. 10, б).

Данные о микроструктуре в соответствии с осциллирующим характером зависимости ширины линии ФМР отражают следующую кинетику процессов упрочнения и разрушения поверхностного слоя при трении. Для ε = 0 %, деформация при повышенных температурах поверхностного слоя способствует образованию наноструктуры, на фоне которой формируются сначала полосы скольжения, а затем – пластинчатые структуры. По их границам формируются микротрещины и поры, как очаги будущего разрушения. Это соответствует участкам максимального уширения ΔH, когда плотность дислокаций возрастает до высоких значений.

В предварительно деформированном прокаткой никеле (ε = 10 – 50 %) формируется дислокационная ячеистая структура с неоднородным распределением линейных дефектов. Зоны с высокой плотностью дислокаций содержат петли и диполи. Участки металла между такими зонами характеризуются значительно меньшей плотностью дислокаций (≈ 10^{12} м$^{-2}$). Фрикционное нагружение приводит к разрушению стенок ячеистой структуры, превращая ее в квазиравномерное по объёму поверхностного слоя распределение мелких дислокационных кластеров (рис. 10, в). Далее наблюдается развитие полос скольжения и пластинчатых структур с последующим послойным разрушением. Большинство зёрен разрушается за счёт высокой диспергируемости и пористости кристаллической решётки, достигнутой интеркристаллитным и транскристаллитным механизмами разрушения. Особо эффективна в этом роль интрузий.

Предварительная деформация прокаткой формирует внутри зёрен выраженную субмикро и нанокристаллическую структуру с границами блоков (ячеек), состоящих из сложных дислокационных скоплений, являющихся местами локальных избыточных деформаций кристаллической решётки и больших до ≈ 10 ° разоориентировок между блоками. Формирование пор и нарушений сплошности материала инициируют транскристаллитное и интеркристаллитное разрушение, определяя усталостный (малоцикловой) механизм изнашивания поверхностного слоя. По мнению авторов, для фрикционного нагружения, предварительно деформированного перед трибонагружением никеля, характерна смена механизма усталостного разрушения от многоциклового (для ε = 0 %) к малоцикловому (ε = 30÷50 %).

На рис. 11 представлены кинетические зависимости ΔH при различной величине нагрузки фрикционного контакта и равных остальных условиях (скорость, температура, условия смазки и др.). Сопоставление этих зависимостей показывает, что длительность цикла изменения прочностных свойств в значительной мере зависит от закалки. Закалка в воду приводит к соответствующему уменьшению длительности циклов кинетики структурных изменений в объёме материала. При этом специфика исследований методом ФМР обеспечивает возможность анализа приповерхностного слоя (скин-слоя) толщиной ≈ 0,1÷1 мкм (рис. 11, кривые закалка в воду, без закалки).

Таким образом, закалка приводит к снижению размера зерна и, как следствие, повышению прочностных свойств поверхности никеля. Увеличение скорости упрочнения обуславливает и прямо пропорциональное увеличение скорости

релаксации напряжений в поверхностном слое никеля при трибонагружении. Аналогичное объяснение характерно и для закалки в масло, по сравнению с образцами без закалки. Чем эффективнее торможение дислокаций в решетке, тем раньше реализуется критическая плотность дислокаций, обуславливающая сильное диспергирование поверхностного слоя и его разрушение. В силу этого пики циклов смещены в сторону меньшего времени трибонаружения в соответствии с величиной плотности точечных дефектов. В образцах, закаленных в воду, разупрочнение, связанное с растрескиванием поверхностного слоя и его последующим разрушением, имеет место при меньшей средней плотности дислокаций.

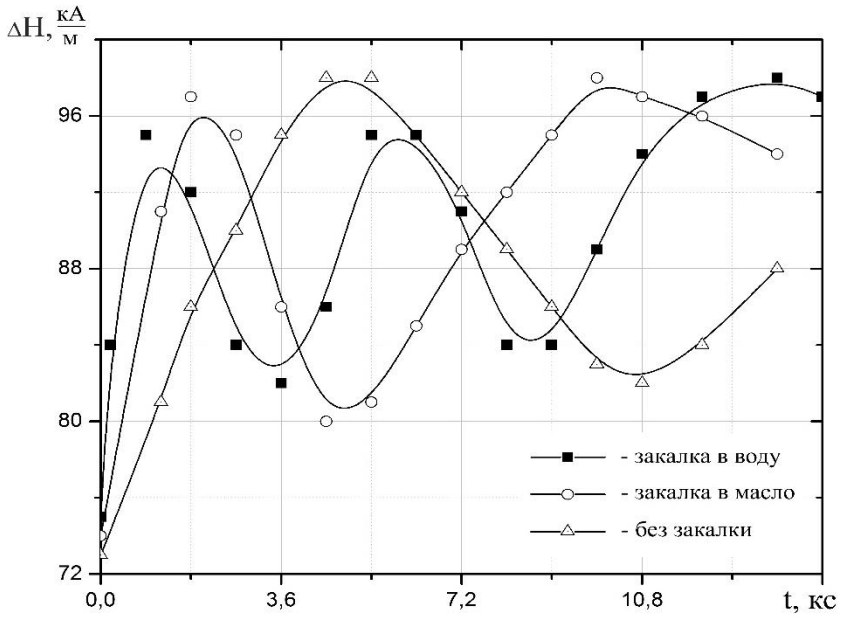
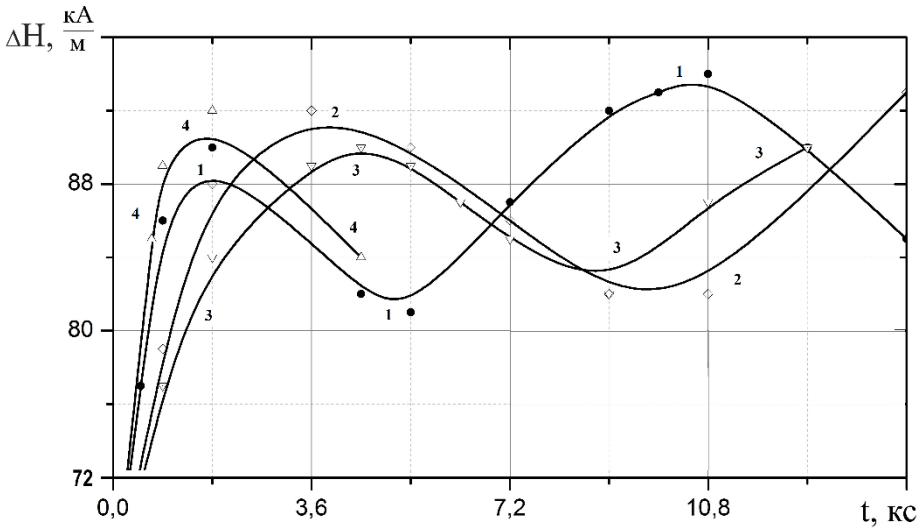


Рисунок 11 – Зависимость ширины линии ФМР (ΔH) и плотности дислокаций (ρ) в никеле от времени испытания при трибонагружении



1 – размер зерна d = 70 мкм, v = 0,5 м/с; 2 – d = 8 мкм, v= 0,5 м/с;
3 – d = 70 мкм, v = 0,25 м/с; 4 – d = 70 мкм, v = 1 м/с

Рисунок 12 – Изменение ΔH от времени трения никеля при различных условиях

Временные зависимости ΔH при различных скоростях скольжения показаны на рис. 12 (кривые 1, 3, 4). Видно, что с возрастанием скорости относительного перемещения (скольжения) твёрдых тел при трибонагружении прочностные свойства

поверхностного слоя изменяются быстрее, что выражается в возрастании коэффициента деформационного упрочнения и уменьшении длительности цикла осцилляций структурных изменений. Учитывая тот факт, что уширение линии ФМР (ΔH) прямо пропорционально плотности дислокаций (ρ, до 70 % пластической деформации), заключаем, что увеличение плотности дислокаций и, соответственно, уширение линии ФМР (ΔH) определяет повышение прочностных свойств поверхностного слоя [20]. На рис. 12 приведена зависимость $\Delta H = f(t)$ при трении никеля с размером зерна d = 70 мкм (кривая 1) и d = 8 мкм (кривая 2). Наиболее интенсивно происходит упрочнение в случае большего размер зерна.

Таким образом, установлено снижение длительности периода цикла изменения прочностных свойств поверхностного слоя никеля от $t \approx 8{,}1$ кс до $t \approx 4{,}5$ кс при увеличении скорости с v = 0,25 до 1 м/с (при постоянной нагрузке). Мягкие режимы трения характеризуются сравнительно большой продолжительностью периода осцилляции прочностных свойств. Ужесточение режимов трения приводит к уменьшению инкубационного периода, к сокращению периода осцилляции и, соответственно, к возрастанию их частоты.

Формирование и эволюция субмикро- и наноструктур при трибонагружении поверхности никеля. При фрикционном нагружении в поверхностных объёмах металлов происходит переориентация структурных элементов, сопровождающаяся формированием субмикроскопической (СМК) и нанокристаллической (НК) структуры [21]. Для СМК и НК структуры характерно сильное измельчение зерна от 20 мкм до ≈ 0,1–0,2 мкм и появление высокодисперсной поликристаллической фазы размером ≈ 5–10 нм. Эта НК структура содержит дислокационные скопления, квазиравномерно распределённые по объёму поверхностного слоя (рис. 13). Зоны высокой плотности дефектов содержат скопления дислокационных петель и диполей с плотностью $\rho \approx 10^{15} \div 10^{16}$ м$^{-2}$. Особенностью этой фрагментированной структуры является высокая угловая разориентация границ ячеек ≈ 10 ° (рис. 13).

Упрочнение и формирование субструктуры поверхностного слоя происходит за счёт увеличения плотности дислокаций до некоторого критического уровня, превышение которого приводит к формированию микротрещин (рис. 13, стрелки) и его лепестковому разрушению. При достижении критической величины запасённой энергии может произойти фазовый переход, результатом которого может быть не формирование субмикропор и микротрещин, а перестройка структуры с зарождением относительно более крупных структурных элементов (зёрен) или ламелей пластинчато-чешуйчатого вида (рис. 14, а и б) [13]. Данный переход будет сопровождаться аннигиляцией дислокаций их высоко разориентирован-ными структурными элементами в виде жгутов (рис. 14, а и б).

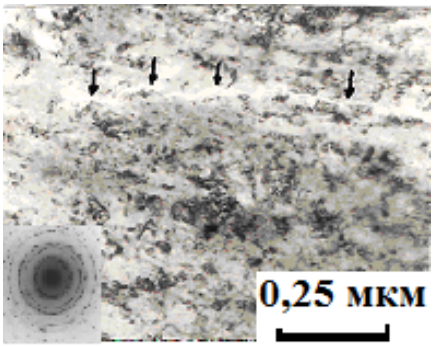
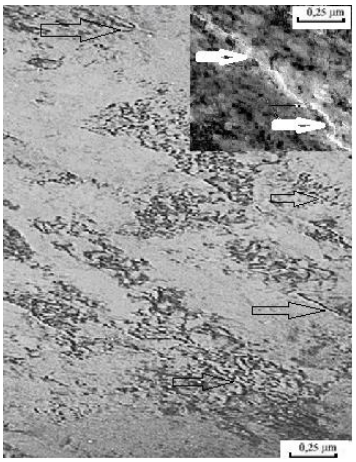
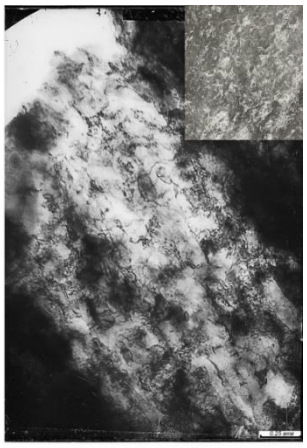


Рисунок 13 – Субмикро- и нанокристаллическая структура (t = 0,9 кс). Микродифракция (вставка)



а)

Рисунок 14 – Формирование структур: а) полосы скольжения; на вставке микротрещины; б) дислокационные жгуты – t = 3,6 кс; на вставке исходная наноструктура



б)

Рисунок 15 – Микротрещины в полосах скольжения. Магистральная микро-трещина (вставка при t = 5,4 кс)

На картине микродифракции наблюдаются многочисленные рефлексы с высокой плотностью, расположенные по дифракционным кольцам, что подтверждает высокую степень фрагментации кристалла. Электронограмма свидетельствует о формировании мелкодисперсной субмикроструктуры зёренного типа с высокоугловыми разориентировками. Структура, сформированного поверхностного слоя, обеспечивает уникальные свойства. Это выражается в: а) пластичности при сохранении высокой прочности за счёт зернограничного скольжения мелких блоков; б) в возрастании предела макроскопической упругости; в) в снижении вероятности зарождения и увеличения усталостных зернограничных и внутризёренных микротрещин ввиду исключения локальных очагов разрушения из-за равномерного распределения микронапряжений по объёму поверхностного слоя.

Однако проявляются и негативные качества этой субмикроструктуры. Микродифракция (рис. 13, вставка) показывает высокую разориентацию границ субзёрен, сравнимую с зернограничным рассогласованием ≈10 ° и выше. Она обуславливает барьерную роль границ при движении дислокаций, способствуя образованию плоских скоплений и полос скольжения и формированию из них микротрещин при заторможенном сдвиге. Этот механизм зернограничного разрушения заключается в накоплении дислокаций при пересечении границ полосами скольжения и раскрытии зародышевых микротрещин.

На стадии фрикционного нагружения, соответствующей интервалу времени t = 5,4–10,8 кс, наблюдается снижение уширения линии ФМР (ΔH) до минимального значения (ΔH_{min}). Этот спад составляет 52 % от первоначального уширения. Данные ПЭМ показали, что дислокационная структура на этом участке кривой уширения линии ФМР от времени приближается к структуре недеформированного материала [2].

Анализ ПЭМ-фотографий, отражающих кинетику изменения субмикроструктуры, показывает, что сформированная, на начальных этапах фрикционного нагружения, наноструктура претерпевает существенные изменения уже на стадии нагружения, составляющей 25% продолжительности периода разрушения поверхностного слоя (t = 3,6 кс). Дислокационные скопления выстраиваются в одном направлении, что приводит к появлению объёмных конфигураций в виде вытянутых жгутов, состоящих из дислокационных петель и диполей (рис. 14, а, стрелки) [21]. Отмечается возрастание количества этих субструктурных образований, являющихся началом формирования полос скольжения. В сформировавшихся полосах скольжения появляются мелкие микротрещины l ≈ 0,1 – 0,2 мкм по длине (рис. 3, г, рис. 14, а).

Отмечается возрастание количества этих образований в поверхностном слое. В такой субструктуре появляются очень мелкие микротрещины с характерными

размерами: ≈ 0,01 мкм по диаметру и ≈ 0,10 мкм по длине (рис. 14, а, вставка, стрелки). При дальнейшем фрикционном нагружении зародышевые микротрещины растут и при достаточных размерах соединяются между собой путём вязкого разрушения разделяющего их материала. На рис. 15 стрелками показаны ещё не замкнувшиеся между собой микротрещины, которые затем формируют магистральную микротрещину (рис. 15, вставка).

Феноменологическая модель избирательного разрушения поверхностного слоя никеля. Предложена феноменологическая модель, охватывающая нано-, микро-, мезо- и макромасштабные уровни деформации поверхности никеля [14]. Она основана на анализе основных факторов, обусловливающих структурные особенности микропластической деформации поверхностных слоев металла при трении на различных структурно-масштабных уровнях (таблица 1).

Таблица 1 – Многоуровневая феноменологическая модель избирательного разрушения

Структурно-масштабные уровни пластической деформации и разрушения					
Масштабный уровень: наномеханизмы			Масштабный уровень: микромеханизмы		
Деформация	Разрушение	Износ	Деформация	Разрушение	Износ
1	2	3	4	5	6
– высокий локальный градиент (χ) ориентации структурных элементов в кристаллической решётке; – межузельные структурные состояния; – пластическая дисторсия; – неравновесные вакансии; - объединение неравновесных вакансий; - нанопоры; - нанонесплошности; - высокофрагментированный слой с высокой плотностью дислокаций $\rho=10^{15}$ м$^{-2}$ и χ ? 3 – 5 градусов/нм	– – объединение нанопор и нанонесплошностей в субмикропоры. – – формирование субмикротрещин и их слияние путём вязкого разрушения.	–	– формирование дислокационных кластеров (0,1 мкм); – полосовые (дислокационные) структуры в полосах скольжения (размер 0,1 –1 мкм); – высокодисперсная наноструктурированная фаза с блоками ~ 5–50 нм; высокоугловая разориентация блоков 5 – 10°; – высокофрагментированный слой $\rho=10^{15}$ м$^{-2}$;	- формирование микротрещин (характерный размер ? 10 нм по диаметру и ? 0,1 мкм по длине) около скоплений дислокаций в полосах скольжения, у границ зёрен и двойников; - объединение вакансий в субмикропористость; - объединение субмикропор в микропоры; - поверхностные сдвиги и надрывы.	– локализованное во времени отслаивание тончайшего (доли мкм) фрагментированного слоя; –лепестковый механизм; – временной период (ВЧ –осцилляция) одного цикла изменения прочностных свойств составляет t = 18 кс.
– рост плотности расщеплённых дислокаций во вновь открываемом слое; $\rho \approx 10^{15}$м$^{-2}$; – формирование элементов кручения кристаллической решётки за счёт действия поворотных мод в вышележащем изношенном слое.	– объединение микропор по границам полосовой субструктуры в мезотрещины шириной 0,2 мкм и длиной более 1 мкм (источник хрупкого разрушения); – образование усталостных трещин и локальное разрушения сколом по границам областей субструктуры (транскристаллитное разрушение).	– интенсивное растрескивание приповерхностных слоёв и образование частиц износа (вследствие хрупкого разрушения).	–формирование градиентной высоко (сильно) пористой деформационной структуры на глубину до сотен мкм. – степень пористости достигает ? 25 % от общей площади наблюдения. – сильно фрагментированна. Развитие деформации в поверхностном слое толщиной до сотен мкм.	– объединение микропор в макропоры; – разрастание мезотрещин за счет пластической деформации и их слияние в главные макротрещины; – формирование магистральных (макро-) трещин.	– периодический катастрофический износ. Время достижения данного состояния с момента начала трибонагружения t = 108–110 кс. Проходит ~12 циклов упрочнения и разрушения поверхности при p = 84 кПа, v = 0,5 м/с. Послойно катастрофический избирательный или селективный механизм изнашивания. Наблюдается низкочастотная осцилляция (НЧ) с периодом ? 21–23 кс. Уменьшение периода ВЧ осцилляции от t ? 18 кс до t ? 2,3 кс.

Заключение. Установлен сдвигово-вихревой характер формирования полос локализованной деформации в условиях стесненности ее развития. Это имеет место и для условий локализованного развития деформации с последующим нарушением сплошности в условиях фрикционного нагружения. На стадии максимального упрочнения в некоторых зернах обнаруживаются сильно диспергированные участки мезосубструктуры за счёт развития ротационных сдвигов и микротрещин вдоль текстурированных формирований. Формирование этих высокодефектных микроструктур в виде мелких пластин внутри мезополосы связано с эффективным подавлением дислокационных микросдвигов. Это обуславливает высокие градиенты упругих напряжений, релаксация которых может осуществляться за счёт ротационных мод пластической деформации.

Результаты анализа кинетики поверхностного слоя металла при трении различными независимыми методами отлично согласуются друг с другом, что объясняет единую физическую сущность процессов, протекающих на поверхности металлов при трибонагружении, прокатке и др. внешних воздействиях, которые можно объяснить только с позиций мезомеханики, нелинейной механики и неравновесной термодинамики [22].

Интенсивность внешнего воздействия определяет длительность цикла изменения прочностных характеристик, величину накопления энергии деформации и степень фрагментации поверхностного слоя металлов и соответственно градиент разориентировки между структурными элементами, где количество, плотность, и их взаимодействие (нано-, субмикро-, полос скольжения, пор и т.д.) определяют доминирующую роль того или иного масштабного уровня пластической деформации в тот или иной момент времени кинетики структурообразования, а также механизм его разрушения в соответствии с энергетической выгодностью [22, 23].

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Панин, В. Е. Физическая мезомеханика разрушения и износа на поверхностях трения твердых тел / В. Е. Панин, П. А. Витязь // Физ. мезомеханика. – 2002. – Т. 5, № 1. – С. 5–13.

2. Пинчук, В. Г. Особенности изменения дислокационной структуры никеля при трении / В. Г. Пинчук, Б. А. Савицкий, А. С. Булатов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – № 9. – С. 72–75.

3. Пинчук, В. Г. Анализ дислокационной структуры поверхностного слоя металлов при трении и разработка методов повышения их износостойкости: дис. ... док. техн. наук : 05.02.04 / В. Г. Пинчук. – Гомель, 1994. – 227 л.

4. Особенности деструкции поверхностного слоя поликристаллического никеля при трении / В.Г. Пинчук, С.В. Короткевич, С.О. Бобович, Н.А. Алешкевич // Изв. Гом. гос. ун-та им. Ф. Скорины. – 2009. – № 4, ч. 2. – С. 165–171.

5. Пинчук, В. Г. Распределение упругих напряжений скопления винтовых дислокаций в приповерхностном слое при трении / В. Г. Пинчук, Ф. В. Концевой, Е. Г. Шидловская // Долговечность трущихся деталей машин. – М.: Машиностроение, 1990. – С. 280–292.

6. Пинчук, В. Г. Микроструктурные механизмы разрушения металла при фрикционном нагружении / В. Г. Пинчук, С. В. Короткевич, С. О. Бобович // Проблемы физики, математики и техники. – 2009. – № 1 (1). – С. 15–20.

7. Пинчук, В. Г. Исследование низкотемпературного отжига никеля, деформированного при 4,2 и 78 К / В. Г. Пинчук, А. С. Булатов // Известия АН БССР. Серия физико-технических наук. – 1977. – № 2. – С. 27–29.

8. Пинчук, В. Г. Исследование структуры металла при избирательном переносе методом ферромагнитного резонанса / В. Г. Пинчук, Ф. Г. Суглоб// Применение избирательного переноса в узлах трения машин. – М.: Машиностроение, 1976. – С. 78–85.

9. Пинчук, В. Г. Микроструктурные критерии разрушения при взаимодействии поверхности металлов и смазочной среды при трении / В. Г. Пинчук, Е. А. Ковалёв, С. В. Короткевич // Известия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. – 2014. – № 6(87). – С. 211– 214.

10. Хал, Д. Разрушение твёрдых тел / Д. Хал. - М. Металлургия. – 1967. – 222 с.

11. Pinchuk, V. G. Microstructure and Strength Properties of Submicro and Nanocrystalline Nickel under Friction / V. G. Pinchuk, S. V. Korotkevich // Modeling and Numerical Simulation of Material Science. – 2013. – № 3. – P. 8–13.

12. Intrater, I. Grain Boundary and Intercristalline Cracking / I. Intrater, E. S. Machlin // Acta Metall. – 1959. – V. 7, № 2. – P. 140–142.

13. Пинчук, В. Г. Кинетика упрочнения и разрушения поверхности металлов при трении / В. Г. Пинчук, С. В. Короткевич; М-во образования Республики Беларусь; ГГУ им. Ф. Скорины. Saarbrŭcken: Lambert Academic Publishing, 2014. – 181 с.

14. Multiscaling of Lattice Curvature on Friction Surfaces of Metallic Materials as a Basic of Their Wear Mechanism / V. E. Panin, V. G. Pinchuk, S. V. Korotkevich, S. V. Panin // Physical Mesomechanics. – 2017. – Vol. 20, № 1. –P. 69 – 77.)

15. Пинчук, В.Г. Влияние предварительной деформации прокаткой на процесс разрушения поверхностного слоя никеля при трении / В.Г. Пинчук, С.В. Короткевич, С.О. Бобович // Тяжёлое машиностроение. – 2010. – № 12. – С. 23–27.

16. Holste, C. Cyclic Plasticity of Nickel, from Single Crystals to Submicrocrystalline Polycrystals / C. Holste // Philos. Mag. – 2004. – Vol. 84, № 3–5. – P. 299–315.

17. Пинчук, В.Г. Микроструктура и разрушение металлов при трении / В.Г. Пинчук, С.В. Короткевич, В.В. Свиридова; М-во образования Республики Беларусь; ГГУ им. Ф. Скорины; рецензенты: д.т.н. О.В. Холодилов; к.т.н. С.Ф. Андреев. – Гомель: УО Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины, 2009. – 152 с.

18. Костецкий, Б. И. Исследование развития деформации при внешнем трении / Б.И.Костецкий, А.И. Бармашенко, А. К. Караулов // Металлофизика: респ. межведомств. сб. / Акад. наук Укр. ССР, Ин-т металлофизики. – Киев, 1973. – Вып. 49. – С. 63–68.

19. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб ; под ред. Б. Я. Любова. – М. : Мир, 1972. – 408 с.

20. Pinchuk, V. G. Influence of Physicochemical Characteristics of Tempering Medium and Friction Modes on the Structure and Kinetics of Strengthening and Destruction of Surface Layer of Nickel / V. G. Pinchuk, S. V. Korotkevich, E. A. Kovalev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Vol. 9, № 4. – P. 736 –740.

21. Пинчук, В. Г. Эволюция субмикро- и наноструктуры в поверхностном слое никеля при фрикционном нагружении / В. Г. Пинчук, С. В. Короткевич, Д. Н. Гаркунов // Материаловедение. – 2013. – № 6. – С. 39–44.

22. Короткевич, С.В. Структурно-масштабные уровни деформации поверхностного слоя никеля / С.В. Короткевич, В.В. Свиридова // Проблемы физики, математики и техники. – 2020. – № 2 (43). – С. 17–22.

Глава 6 ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВАХ

Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.
Институт технологии металлов НАН Беларуси,
г. Могилев, Беларусь,
E-mail: stetsenko.52@bk.ru

1. Проблемы классической теории кристаллизации металлических расплавов и их решение

Классическая теория кристаллизации металлических расплавов (КТК) была создана в первой половине прошлого столетия в основном благодаря трудам Г. Таммана, В.И. Данилова и Я.И. Френкеля. Далее КТК вошла в учебные пособия (учебники) для высших учебных технических заведений без существенных изменений. Это означает, что основные положения КТК являются фундаментальными для материаловедения и теории литейных процессов.

Проблемы КТК

1. Из второго закона термодинамики следует, что кристаллизация происходит, если изменение энергии Гиббса этого процесса $(\Delta G_{\text{К}})$ меньше или равно нулю. Условие $\Delta G_{\text{К}} < 0$ справедливо для необратимого процесса, а $\Delta G_{\text{К}} = 0$ – для обратимого процесса. Согласно КТК, $\Delta G_{\text{К}} < 0$, но кристаллизация является обратимым процессом.

2. Согласно КТК, изменение молярной объемной энергии Гиббса при охлаждении расплава будет больше нуля (рисунок 1). В этом случае, согласно второму закону термодинамики, этот процесс термодинамически невозможен. Но процессы нагрева и охлаждения расплава не только реальны, но и обратимы.

3. Согласно КТК, кристаллизация жидких металлов является неравновесным процессом, происходящим при T_C меньше равновесной T_0; ΔT – переохлаждение (рисунок 1). Но он происходит при постоянной температуре. В этом случае выполняется правило фаз, которое справедливо для равновесного процесса.

4. Согласно КТК, при кристаллизации металлических расплавов удельная граничная энергия зародыша (σ) постоянна. Но термодинамические расчеты показывают, что при кристаллизации металлов σ прямо пропорциональна радиусу зародыша [1].

5. Согласно КТК, центрами кристаллизации (ЦК) реально являются неметаллические включения (НМВ) и интерметаллиды. Но для этого они должны удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского. Установлено, что «зародышеобразующие» НМВ и интерметаллиды не удовлетворяют этому принципу [2].

6. Согласно КТК, металлические расплавы являются атомно-структурной системой, основными структурными элементами процесса кристаллизации служат атомы. Установлено, что молярная теплота плавления металлов в среднем составляет всего 4% от их молярной теплоты сублимации, которая равна молярной теплоте атомизации [1]. Это означает, что металлические расплавы в среднем состоят только на 4% из атомов. Поэтому они не могут быть основными структурными элементами металлических расплавов и процесса их кристаллизации.

7. Согласно КТК, скорость роста кристаллов зависит от флуктуационного процесса образования двумерных критических зародышей и диффузии атомов. Но гомогенное формирование таких зародышей, как и трехмерных, связано, согласно КТК, с нереальными переохлаждениями. Что касается атомных диффузионных процессов, то они кинетически не соответствуют высоким скоростям процесса кристаллизации.

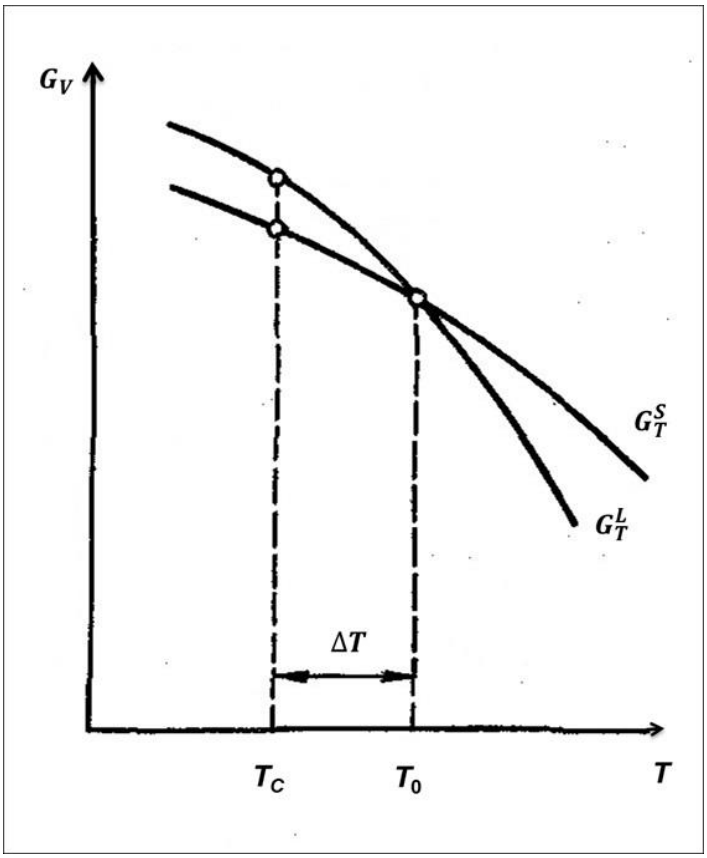


Рисунок 1 – Молярная объемная энергия Гиббса металлов (G_V) в зависимости от температуры, согласно КТК: G_T^S и G_T^L – молярные объемные энергии Гиббса твердой и жидкой фаз

Решение проблем

Расчетные зависимости молярной объемной энергии Гиббса (G_V) от температуры для металлов значительно отличаются от классической, представленной на рисунке 1 [3]. Примером служит график $G_V = f(T)$ для алюминия (рисунок 2).

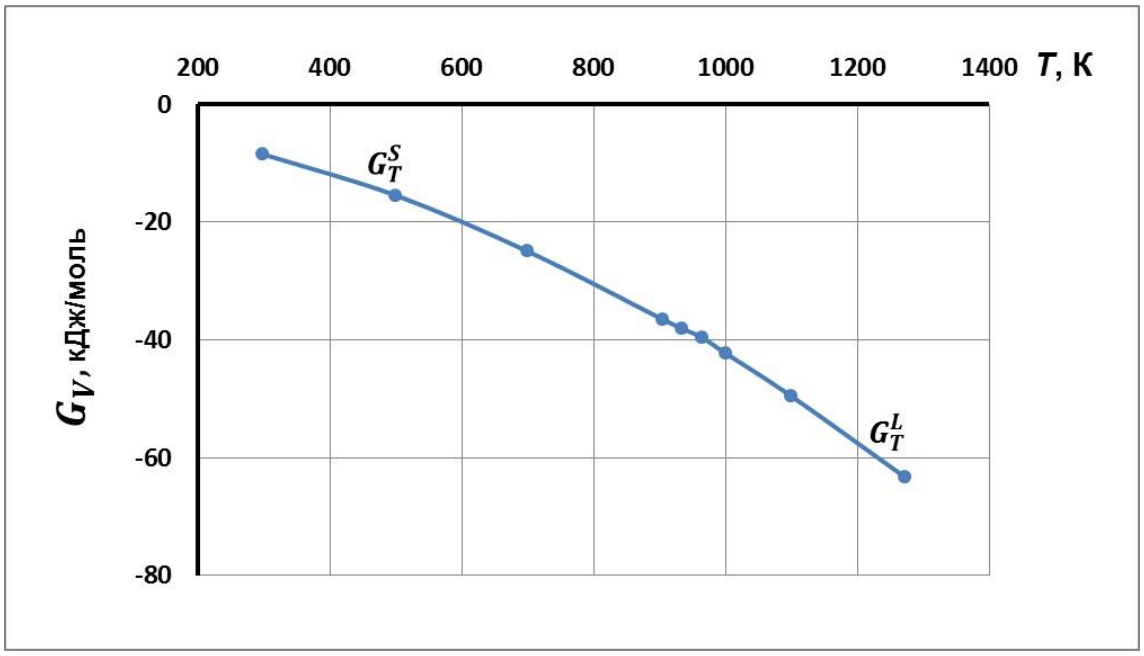


Рисунок 2 – Расчетная молярная объемная энергия Гиббса алюминия в зависимости от температуры

Сравнивая рисунок 1 и рисунок 2, легко видеть, что зависимость $G_V = f(T)$, которая лежит в основе КТК, не только гипотетическая, но и ошибочная. Из рисунка 2 следует, что при охлаждении металла $\Delta G_V > 0$. Это означает, что график $G_V = f(T)$ отражает термодинамику процессов нагрева и охлаждения металла лишь частично, без учета зависимости молярной граничной энергии (G_B) от температуры. Поскольку эти процессы обратимы, то справедливо уравнение [4]:

$$G_B = - G_V. \quad (1)$$

Используя уравнение (4), зная зависимость $G_V = f(T)$, можно построить график $G_B = f(T)$. Они будут симметричны относительно оси абсцисс [4]. Поэтому при охлаждении металла $\Delta G_B < 0$ и справедливо следующее уравнение:

$$\Delta G_V + \Delta G_B = 0. \quad (2)$$

Это означает, что кристаллизация расплава является равновесным процессом, что подтверждается термодинамическими расчетами процесса кристаллизации металлов [1].

При нагреве металлического расплава происходит увеличение G_B, а при его охлаждении – уменьшение G_B. Это свидетельствует о том, что металлический расплав в основном состоит из нанокристаллов. Это подтверждается термодинамическими расчетами [5]. Существование нанокристаллов в металлических расплавах экспериментально подтверждено методом малоуглового рассеяния нейтронов [6, 7].

Следовательно, кристаллизацию металлического расплава можно считать наноструктурным процессом и представить следующим образом. Сначала из элементарных нанокристаллов формируются структурообразующие нанокристаллы. Затем из них образуются ЦК. Далее из них и структурообразующих нанокристаллов формируются дендритные микрокристаллы [8].

Наноструктурная кристаллизация металлических расплавов является равновесным термодинамическим процессом, в котором основными элементами для формирования микрокристаллов служат не атомы, а нанокристаллы. При этом ЦК служит компактный комплекс из структурообразующих нанокристаллов, который удовлетворяет принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского.

Термодинамические расчеты показывают, что при равновесной кристаллизации металлов σ прямо пропорциональна радиусу ЦК [1].

Поскольку металлический расплав является двухфазной системой, состоящей из нанокристаллов и свободных атомов, то, с учетом лапласовского давления, будет выполняться правило фаз, выраженное следующим уравнением [9]:

$$P = C - F + 2, \quad (3)$$

где P – число фаз; C – количество компонентов; F – число степеней свободы. Правило фаз выполняется при наноструктурной кристаллизации металлов, что подтверждает равновесность этого процесса.

Уменьшение равновесной температуры кристаллизации металла на ΔT_0 при уменьшении радиуса микрокристалла $(r_{\text{м}})$ до радиуса структурообразующего нанокристалла $(r_{\text{н}})$ определяется уравнением Томсона:

$$\Delta T_0 = \frac{2\sigma M \cdot T_{\text{п}}}{r_{\text{н}} L \cdot \rho}, \quad (4)$$

где M и ρ – молярная масса и плотность твердой фазы; L – молярная теплота кристаллизации; $T_{\text{п}}$ – температура плавления металла. При этом $r_{\text{м}} \gg r_{\text{н}}$.

Высокая скорость роста кристаллов при кристаллизации металлического расплава объясняется диффузией структурообразующих нанокристаллов, которая значительно больше атомной.

2. Кристаллизация железоуглеродистых сплавов

Кристаллизация металлов является наноструктурным процессом [8]. Железоуглеродистые сплавы до 9 ат. % углерода называются сталью, а свыше этой концентрации – чугунами [10, 11]. Их можно получать растворением графита в жидком железе.

При плавлении железа происходит реакция [12]:

$$Fe_{\text{мк}} = e_1 Fe_{\text{эн}} + u_1 Fe_{\text{а}} - \Delta H_{\text{пж}}, \quad (5)$$

где $Fe_{\text{мк}}$, $Fe_{\text{эн}}$, $Fe_{\text{а}}$ – микрокристаллы, элементарные нанокристаллы и свободные атомы железа; e_1, u_1 – атомные концентрации элементарных нанокристаллов и свободных атомов железа, $\Delta H_{\text{пж}}$ – молярная энтальпия плавления железа.

$\Delta H_{\text{пж}} =$ 13,8 кДж/моль, а энтальпия сублимации (атомизации) железа $(\Delta H_{\text{сж}})$ составляет 417,6 кДж/моль [13]. Атомная концентрация свободных атомов железа при плавлении определяется следующим уравнением [12]:

$$u_1 = \frac{\Delta H_{\text{пж}}}{\Delta H_{\text{сж}}}. \quad (6)$$

Подставляя исходные данные в (6), получим $u_1 =$ 3 ат. %. Соответственно, $e_1 =$ 97 ат. %.

При растворении графита происходит следующая реакция, аналогичная (5):

$$C_{\text{мк}} = e_2 C_{\text{эн}} + u_2 C_{\text{а}} - \Delta H_{\text{рг}}, \quad (7)$$

где $C_{\text{мк}}$, $C_{\text{эн}}$, $C_{\text{а}}$ – микрокристаллы, элементарные нанокристаллы и свободные атомы графита; e_2, u_2 – атомные концентрации элементарных нанокристаллов и свободных атомов графита, $\Delta H_{\text{рг}}$ – молярная энтальпия растворения графита.

$\Delta H_{\text{рг}}$ равна молярной теплоте кристаллизации графита и составляет 71,34 кДж/моль [14]. Молярная энтальпия сублимации (атомизации) графита $(\Delta H_{\text{сг}})$ равна 717,8 кДж/моль [13]. Атомная концентрация свободных атомов графита при растворении графита определяется следующим уравнением [12]:

$$u_2 = \frac{\Delta H_{\text{рг}}}{\Delta H_{\text{сг}}}. \quad (8)$$

Подставляя исходные данные в (7), получим $u_2 =$ 10 ат. %. Соответственно, $e_2 =$ 90 ат. %.

При растворении графита в жидком железе происходит взаимодействие $Fe_{\text{а}}$ с $C_{\text{а}}$ с образованием железо-углеродных комплексов (ЖУК). В результате микрокристаллы графита распадаются на элементарные нанокристаллы по следующей реакции:

$$C_{\text{мк}} + Fe_{\text{а}} = C_{\text{эн}} + \text{ЖУК}. \quad (9)$$

Элементарными ЖУК являются соединения Fe_3C.

В промышленности в основном применяются доэвтектические и эвтектические чугуны, содержащие аустенитно-графитную эвтектику (АГЭ). Она образуется при кристаллизации расплава, содержащего 17 ат. % углерода [10]. Тогда в жидком эвтектическом чугуне содержатся, в ат. %: 80,5 $Fe_{\text{эн}}$; 15,3 $C_{\text{эн}}$; 0,9 $C_{\text{а}}$; 3,3 ЖУК.

АГЭ формируется при более медленной эвтектической реакции. Образование $C_{\text{мк}}$ в АГЭ происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы графита $(C_{\text{сн}})$ по следующей реакции:

$$C_{\text{эн}} + C_{\text{а}} = C_{\text{сн}}. \quad (10)$$

Затем образуются центры кристаллизации графита $(C_{\text{цк}})$:

$$C_{\text{сн}} + C_{\text{а}} = C_{\text{цк}}. \quad (11)$$

Заканчивается процесс формированием $C_{\text{мк}}$ по следующей реакции:

$$C_{\text{цк}} + C_{\text{сн}} + C_{\text{а}} = C_{\text{мк}}. \quad (12)$$

Образование микрокристаллов аустенита АГЭ $(A_{\text{мкг}})$ происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы аустенита АГЭ $(A_{\text{снг}})$ по следующей реакции:

$$Fe_{\text{эн}} + C_{\text{эн}} + \text{ЖУК} = A_{\text{снг}}. \quad (13)$$

Затем образуются центры кристаллизации аустенита АГЭ $(A_{\text{цкг}})$:

$$A_{\text{снг}} + \text{ЖУК} = A_{\text{цкг}}. \quad (14)$$

Заканчивается процесс формированием $A_{\text{мкг}}$ по следующей реакции:

$$A_{\text{цкг}} + A_{\text{снг}} + \text{ЖУК} = A_{\text{мкг}}. \quad (15)$$

При кристаллизации доэвтектического чугуна сначала образуются первичные микрокристаллы аустенита $(A_{\text{мкп}})$, а затем – АГЭ. Формирование $A_{\text{мкп}}$ происходит следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы первичного аустенита $(A_{\text{снп}})$ по следующей реакции:

$$Fe_{\text{эн}} + C_{\text{эн}} + \text{ЖУК} = A_{\text{снп}}. \quad (16)$$

Затем формируются центры кристаллизации первичного аустенита $(A_{\text{цкп}})$:

$$A_{\text{снп}} + \text{ЖУК} = A_{\text{цкп}}. \quad (17)$$

Заканчивается процесс образованием $A_{\text{мкп}}$ по следующей реакции:

$$A_{\text{цкп}} + A_{\text{снп}} + \text{ЖУК} = A_{\text{мкп}}. \quad (18)$$

При содержании в стали от 2,5 ат. % до 9 ат. % углерода расплав кристаллизуется с образованием аустенита. До концентрации 2,5 ат. % углерода жидкая сталь кристаллизуется с формированием δ-феррита, а при 1496 ^{0}C происходит перитектическая реакция с образованием аустенита [10, 11].

В расплаве с концентрацией углерода 9 ат. % содержатся, в ат. %: 88,3 $Fe_{\text{эн}}$; 8,1 $C_{\text{эн}}$; 3,6 ЖУК. В жидкой стали с концентрацией углерода 2,5 ат. % находятся, в ат. %: 94,5 $Fe_{\text{эн}}$; 2,0 $Fe_{\text{а}}$ 2,25 $C_{\text{эн}}$; 1,0 ЖУК. Поэтому в расплаве стали с концентрацией углерода от 2,5 ат. % до 9 ат. % содержатся: $Fe_{\text{эн}}$, $C_{\text{эн}}$, $Fe_{\text{а}}$ и ЖУК. Тогда образование микрокристаллов аустенита стали $(A_{\text{мкс}})$, при кристаллизации такого расплава, происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы аустенита стали $(A_{\text{снс}})$ по следующей реакции:

$$Fe_{\text{эн}} + C_{\text{эн}} + Fe_{\text{а}} + \text{ЖУК} = A_{\text{снс}}. \quad (19)$$

Затем образуются центры кристаллизации аустенита стали $(A_{\text{цкс}})$:

$$A_{\text{снс}} + Fe_{\text{а}} + \text{ЖУК} = A_{\text{цкс}}. \quad (20)$$

Заканчивается процесс формированием $A_{\text{мкс}}$ по следующей реакции:

$$A_{\text{цкс}} + A_{\text{снс}} + Fe_{\text{а}} + \text{ЖУК} = A_{\text{мкс}}. \quad (21)$$

В жидкой стали с концентрацией углерода 0,8 ат. % содержатся, в ат. %, 96,20 $Fe_{\text{эн}}$; 0,72 $C_{\text{эн}}$; 2,76 $Fe_{\text{а}}$; 0,32 ЖУК. Поэтому в расплаве с концентрацией углерода до 2,5 ат. % находятся: $Fe_{\text{эн}}$, $C_{\text{эн}}$, $Fe_{\text{а}}$ и ЖУК. Тогда образование микрокристаллов δ-феррита $(\Phi_{\text{мк}})$, при кристаллизации такой жидкой стали, происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы δ-феррита $(\Phi_{\text{сн}})$ по следующей реакции:

$$Fe_{\text{эн}} + C_{\text{эн}} + Fe_{\text{а}} + \text{ЖУК} = \Phi_{\text{сн}}. \quad (22)$$

Затем образуются центры кристаллизации δ-феррита $(\Phi_{\text{цк}})$:

$$\Phi_{\text{сн}} + Fe_{\text{а}} + \text{ЖУК} = \Phi_{\text{цк}}. \quad (23)$$

Заканчивается процесс формированием $\Phi_{\text{мк}}$ по следующей реакции:

$$\Phi_{\text{цк}} + \Phi_{\text{сн}} + Fe_{\text{а}} + \text{ЖУК} = \Phi_{\text{мк}}. \quad (24)$$

В стали с концентрацией углерода от 0,5 ат. % до 2,5 ат. % после окончания кристаллизации δ-феррита происходит перитектическая реакция. Она заключается в том, что 85% $\Phi_{\text{мк}}$ с концентрацией углерода 0,5 ат. % реагирует с 15 % расплава с концентрацией углерода 2,5 ат. % с образованием микрокристаллов аустенита перитектической реакции $(A_{\text{мкр}})$ с концентрацией углерода 0,8 ат. % [10]. При температуре 1496 ^{0}C $\Phi_{\text{мк}}$ распадаются на $Fe_{\text{эн}}$, $C_{\text{эн}}$, $Fe_{\text{а}}$ и ЖУК. Эти компоненты $\Phi_{\text{мк}}$ взаимодействуют с аналогичными составляющими расплава. При этом сначала формируются структурообразующие нанокристаллы аустенита перитектической реакции $(A_{\text{снр}})$:

$$Fe_{\text{эн}} + C_{\text{эн}} + Fe_{\text{а}} + \text{ЖУК} = A_{\text{снр}}. \quad (25)$$

Затем образуются центры кристаллизации аустенита перитектической реакции $(A_{\text{цкр}})$:

$$A_{\text{снр}} + Fe_{\text{а}} + \text{ЖУК} = A_{\text{цкр}}. \quad (26)$$

Заканчивается процесс формированием $A_{\text{мкр}}$ по следующей реакции:

$$A_{\text{цкр}} + A_{\text{снр}} + Fe_{\text{а}} + \text{ЖУК} = A_{\text{мкр}}. \quad (27)$$

3. Фазовые превращения в железе

Согласно литературным источникам, зависимости молярной объемной энергии Гиббса (G_V) фаз железа от температуры, с учетом полиморфных превращений $\delta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha$, представлена на рисунке 3. Эти зависимости приведены для того, чтобы обосновать представление о неравновесных фазовых превращениях кристаллизации и перекристаллизации. При этом принято считать, что они являются атомно-структурными процессами [11, 15, 16]. Но расчеты термодинамических параметров металлов показывают, что их кристаллизация происходит в термодинамически равновесных условиях [17].

Согласно справочным данным, основанным на термодинамических расчетах, зависимость молярной объемной энергии Гиббса железа от температуры имеет вид, представленный на рисунке 4 [13]. Сравнивая рисунок 3 и рисунок 4, легко видеть, что зависимости молярной объемной энергии Гиббса железа, основанные на представлениях о неравновесных процессах кристаллизации и перекристаллизации фаз, не только гипотетические, но и ошибочные. Поэтому фазовые превращения в железе являются термодинамически равновесными процессами. Это подтверждается тем, что они обратимы и происходят при постоянной температуре [18, 19].

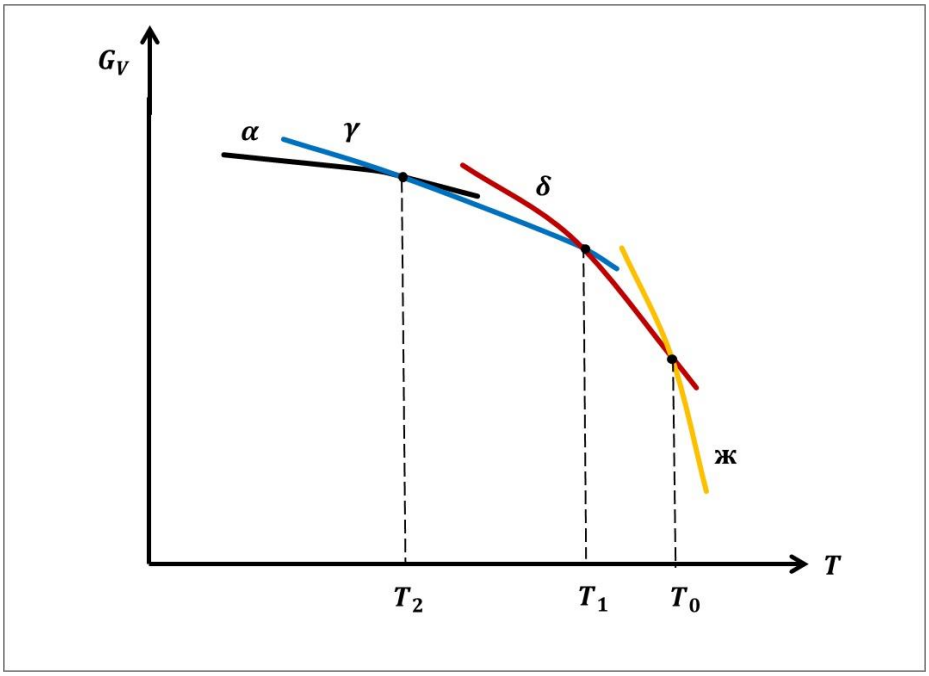


Рисунок 3 – Зависимость молярной объемной энергии Гиббса фаз железа от температуры, согласно литературным источникам [11, 15, 16]:
T_0 – равновесная температура кристаллизации;
T_1 – температура полиморфного превращения $\delta \rightarrow \gamma$;
T_2 – температура полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$

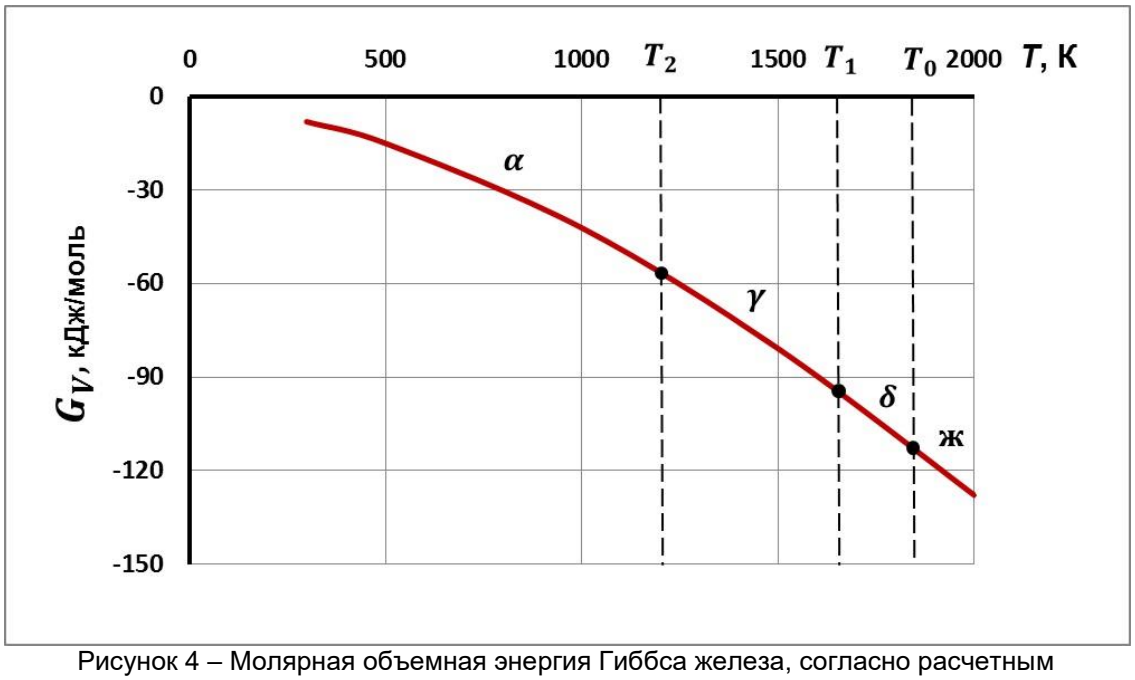


Рисунок 4 – Молярная объемная энергия Гиббса железа, согласно расчетным термодинамическим данным [13]

Из рисунка 4 следует, что при охлаждении железа $\Delta G_V > 0$. Это означает, что зависимость молярной объемной энергии Гиббса железа от температуры отражает термодинамику процессов нагрева и охлаждения лишь частично, без учета молярной граничной энергии (G_B). Поскольку эти процессы обратимы, то справедливо уравнение [18]:

$$G_B = -G_V. \quad (28)$$

На основании уравнения (28), используя зависимость $G_V = f(T)$, можно построить график $G_B = f(T)$ для железа. Его вид представлен на рисунке 5. Из него следует, что при нагреве расплава происходит увеличение G_B, а при его охлаждении – уменьшение G_B. Это свидетельствует о том, что жидкое железо в основном состоит из нанокристаллов, что подтверждается термодинамическими расчетами [1, 5]. Наличие нанокристаллов в жидких металле и сплаве также подтверждено экспериментально методом малоуглового рассеяния нейтронов [6, 7]. Поэтому кристаллизацию расплава железа можно считать наноструктурным процессом [8].

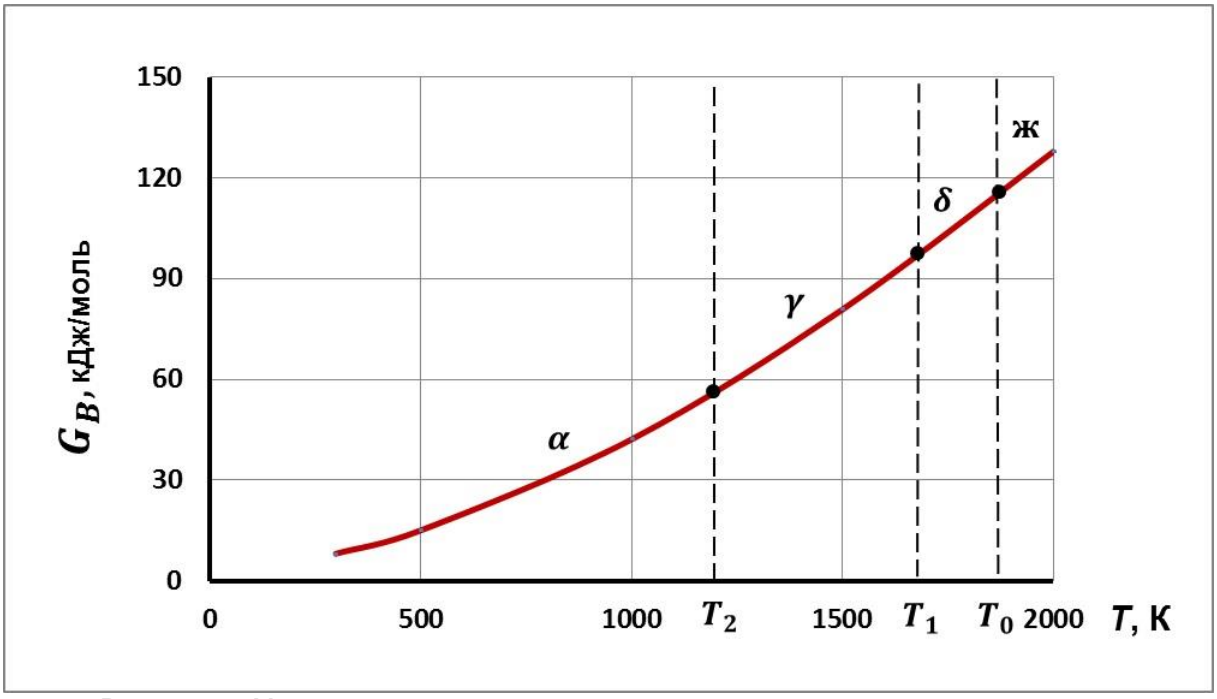


Рисунок 5 – Молярная граничная энергия железа в зависимости от температуры

При плавлении железа происходит следующая реакция [12]:

$$\delta_{\text{мк}} = \delta_{\text{эн}} + Fe_{\text{а}} - \Delta H_0, \quad (29)$$

где $\delta_{\text{мк}}$ – микрокристаллы δ-фазы; $\delta_{\text{эн}}$ – элементарные нанокристаллы δ-фазы; $Fe_{\text{а}}$ – свободные атомы железа; ΔH_0 – молярная энтальпия плавления железа, равная 13,8 кДж/моль [13].

Процесс кристаллизации жидкого железа можно выразить следующим образом [20]. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы δ-фазы $(\delta_{\text{сн}})$ по следующей реакции:

$$\delta_{\text{эн}} + Fe_{\text{а}} = \delta_{\text{сн}}. \quad (30)$$

Затем образуются центры кристаллизации δ-фазы $(\delta_{\text{цк}})$:

$$\delta_{\text{сн}} + Fe_{\text{а}} = \delta_{\text{цк}}. \quad (31)$$

Заканчивается процесс формированием $\delta_{\text{мк}}$ по следующей реакции:

$$\delta_{\text{цк}} + \delta_{\text{сн}} + Fe_{\text{а}} = \delta_{\text{мк}}. \quad (32)$$

Полиморфное превращение в железе *δ*-фазы в γ-фазу происходит по следующей реакции:

$$\delta_{\text{мк}} = \gamma_{\text{мк}} - \Delta H_1, \quad (33)$$

где $\gamma_{\text{мк}}$ – микрокристаллы *γ*-фазы; ΔH_1 – энтальпия полиморфного превращения $\delta \rightarrow \gamma$, равная 0,692 кДж/моль [13]. Поскольку $\Delta H_1 \ll H_0$, то реакция (33) будет осуществляться в основном за счет диффузии атомов железа, необходимой для перестройки кристаллических решеток в нанокристаллах. При этом будут диффундировать не все атомы *δ*-фазы, что подтверждается высокой скоростью полиморфного превращения (33).

Полиморфное превращение в железе *γ*-фазы в α-фазу происходит по следующей реакции:

$$\gamma_{\text{мк}} = \alpha_{\text{мк}} - \Delta H_2, \quad (34)$$

где $\alpha_{\text{мк}}$ – микрокристаллы *α*-фазы; ΔH_2 – энтальпия полиморфного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$, равная 0,905 кДж/моль [13]. Поскольку $\Delta H_2 \ll H_0$, то реакция (34) будет происходить в основном за счет диффузии атомов железа, необходимой для перестройки кристаллических решеток в нанокристаллах. При этом будут диффундировать не все атомы *γ*-фазы, что подтверждается высокой скоростью полиморфного превращения (34).

Из рисунка 5 следует, что при охлаждении твердого железа молярная граничная энергия уменьшается, а при его нагреве – увеличивается. Это свидетельствует о том, что микрокристаллы фаз являются дендритами [8, 20].

4. Распределение углерода в аустените железоуглеродистых сплавов

От распределения углерода в аустените *Fe-C* сплавов во многом зависят свойства сталей и чугунов. Принято считать, что углерод в *Fe-C* сплавах растворяется и распределяется в атомарном виде, образуя твердый раствор внедрения в кристаллической решетке *γ*-железа (*γ-Fe*) [11, 16, 19, 21]. При этом выполняется уравнение:

$$d_{\text{п}\gamma 1} = 0{,}41 d_{\gamma}, \quad (35)$$

где $d_{\text{п}\gamma 1}$ – диаметр сферы, вписанной в пору, находящуюся в центре элементарной ячейки *γ-Fe*; d_{γ} – диаметр атома железа *γ-Fe*.

Известно, что d_{γ} = 0,257 нм [22]. Тогда $d_{\text{п}\gamma 1}$, согласно уравнению (35), равно 0,105 нм. Чтобы атом углерода внедрился в *γ-Fe*, необходимо, чтобы диаметр атома углерода (d_c) не превышал 0,105 нм. Но из справочных данных известно, что d_c = 154 нм [22]. Поскольку $d_c > d_{\text{п}\gamma 1}$, то принято считать, что атомы углерода в *γ-Fe* находятся в ионизированном виде [10, 23]. Если атомы углерода отдают свои электроны в коллективизированную зону проводимости *γ-Fe* и входят в поры его кристаллической структуры, то это должно способствовать увеличению электропроводности *γ-Fe*. В действительности даже малые концентрации углерода значительно снижают электропроводность железа. Кроме этого, известно, что на один атом *γ-Fe* приходится одна пора с $d_{\text{п}\gamma 1}$ [11]. Если бы ионы углерода занимали все эти поры, то его максимальная концентрация в *γ-Fe* была равна 50 ат. %. В действительности она составляет всего 9 ат. % [10]. Поэтому целью настоящей работы является определение возможного места нахождения атомов углерода в *γ-Fe*. Для этого необходимо исследовать элементарную ячейку *γ-Fe*.

Данная работа выполнялась на модели. Атомы железа моделировались пенопластовыми шариками диаметром 40 мм каждый. Расстояния между ними выбирались в соответствующем масштабе, исходя из определяющего размера элементарной ячейки *γ-Fe* ***a*** = 0,364 нм [22]. Общий вид модели представлен на рисунке 6. Из нее видно, что центральная пора элементарной ячейки *γ-Fe* является изолированной. Поэтому ион углерода не может в нее попасть и там находиться. Но в элементарной ячейке *γ-Fe* есть и открытые поры (рисунок 6). Схематично вид такой поры представлен на рисунке 7. Из него следует, что диаметр сферы, вписанной в открытую пору элементарной ячейки *γ-Fe* $\left(d_{\gamma\text{п}2}\right)$, выражается следующим уравнением:

$$d_{\gamma\text{п}2} = 0{,}156 d_{\gamma}. \quad (36)$$

Поскольку d_{γ} = 0,257 нм, то $d_{\gamma\text{п}2}$ = 0,040 нм.

Рисунок 6 – Общий вид модели элементарной кристаллической ячейки *γ*-железа

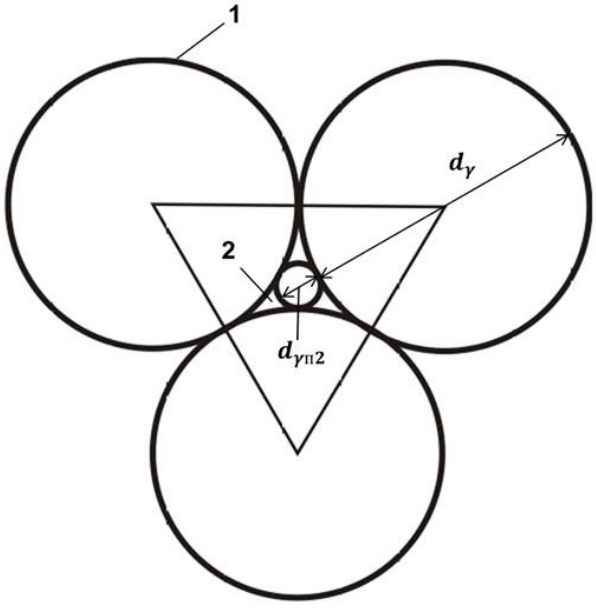


Рисунок 7 – Схема открытой поры элементарной кристаллической ячейки *γ*-железа: 1 – атом железа; 2 – пора

Известно, что растворимость углерода в *α*-железе составляет всего 0,1 ат. % [10]. Считают, что атомы углерода не растворяются в кристаллической решетке *α*-железа (*α-Fe*) [19, 23, 24]. При этом выполняется уравнение:

$$d_{\alpha\text{п}} = 0{,}29 d_{\alpha}, \tag{37}$$

где $d_{\alpha\text{п}}$ – диаметр сферы, вписанной в пору элементарных ячеек *α-Fe*; d_{α} – диаметр атома железа *α*-Fe.

Известно, что d_{α} = 0,248 нм [22]. Тогда $d_{\alpha\text{п}}$, согласно уравнению (37), равно 0,072 нм. Поскольку $d_{\alpha\text{п}} > d_{\gamma\text{п}2}$, то ионы углерода не смогут попасть в поры элементарных ячеек *γ*-Fe. Также не могут 9 ат. % ионов углерода находиться в вакансиях *γ-Fe*, поскольку их атомная концентрация намного меньше углеродной. Известно, что в металлах и сплавах концентрация вакансий вблизи точки плавления составляет 0,1…0,01 ат. % [15]. Тогда возникает вопрос: где и как распределяется углерод в аустените *Fe-C* сплавов? Для ответа на этот вопрос необходимо исследовать процессы растворения графита в жидком железе и кристаллизацию аустенита в стали и чугуне.

Молярная энтальпия плавления железа составляет только 3% от его молярной энтальпии атомизации [13]. Поэтому при плавлении железа происходит реакция [14]:

$$Fe_{\text{мк}} = Fe_{\text{эн}} + Fe_{\text{а}}. \tag{38}$$

Расчетное значение диаметра элементарного нанокристалла железа составляет 6,6 нм [25].

Сталь и чугун можно получать растворением графита в расплаве железа или *Fe-C* сплава. При этом молярная энтальпия растворения графита составляет 10% от молярной энтальпии атомизации графита [13, 14]. Поэтому при растворении графита происходит реакция, аналогичная (38):

$$C_{\text{мк}} = C_{\text{эн}} + C_{\text{а}}, \tag{39}$$

При растворении графита в жидком железе происходит взаимодействие $Fe_{\text{а}}$ с $C_{\text{а}}$. В результате образуются железо-углеродные комплексы (ЖУК). Тогда микрокристаллы графита в расплаве железа будут распадаться на элементарные нанокристаллы по реакции (9).

Кристаллизация металлов и сплавов является наноструктурным процессом [20]. Тогда процесс кристаллизации аустенита в стали можно выразить следующим уравнением:

$$Fe_{\text{эн}} + C_{\text{эн}} + Fe_{\text{а}} + \text{ЖУК} = A_{\text{мкс}}, \tag{40}$$

где $A_{\text{мкс}}$ – микрокристаллы аустенита в стали.

В расплаве чугуна, который кристаллизуется по стабильной диаграмме состояния *Fe-C*, образование микрокристаллов графита $(C_{\text{мк}})$ происходит по следующей реакции:

$$C_{\text{эн}} + C_{\text{а}} = C_{\text{мк}}. \tag{41}$$

Микрокристаллы аустенита в чугуне $(A_{\text{мкч}})$ формируются по следующей реакции:

$$Fe_{\text{эн}} + C_{\text{эн}} + \text{ЖУК} = A_{\text{мкч}}. \tag{42}$$

Из уравнений (41) и (43) следует, что углерод не входит в *γ-Fe*. В аустените *Fe-C* сплавов углерод находится в основном в элементарных нанокристаллах графита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Марукович, Е.И. Термодинамические основы кристаллизации металлов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 2. – С. 8–11.

2. Марукович, Е.И. Модифицирование сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко. – Минск: Беларуская навука, 2009. – 192 с.

3. Марукович, Е.И. Термодинамика твердых и жидких металлов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2021. – № 6. – С. 31–33.

4. Марукович, Е.И. Термодинамика твердого и жидкого алюминия / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2021. – № 3. – С. 74–77.

5. Марукович, Е.И. Структура металлического расплава / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 1. – С. 18–20.

6. Structure of molten Al–Si alloys / U. Dahlborg [et al.] // Journal of Non–Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353. – No. 32–40. – P. 3005–3010.

7. Structure of molten Al and eutectic Al–Si alloy studied by neutron diffraction / U. Dahlborg [et al.] // Journal of Non–Crystalline Solids. – 2013. – Vol. 361. – P. 63–69.

8. Марукович, Е.И. Кристаллизация металлов – наноструктурный процесс / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2021. – № 4. – С. 28–30.

9. Марукович, Е.И. Термодинамические основы плавления металлов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 1. – С. 14–17.

10. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник / Под ред. О.А. Банных и М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.

11. Лившиц, Б.Г. Металлография. Учебник для вузов / Б.С. Лившиц. – М.: Металлургия, 1990. – 236 с.

12. Марукович, Е.И. Наноструктурная теория металлических расплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 3. – С. 7–9.

13. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 660 с.

14. Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом / Э.В. Захарченко [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1986. – 248 с.

15. Физическое металловедение. Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами / Под ред. Р.У. Кана и П. Хаазена. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.

16. Металловедение. Учебник. Т. 1 / И.И. Новиков [и др.]. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. – 496 с.

17. Марукович, Е.И. Расчет термодинамических параметров металлов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2021. – № 4. – С. 12–15.

18. Марукович, Е.И. К теории кристаллизации металлических расплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2022. – № 1. – С. 31–33.

19. Лахтин, Ю.М. Материаловедение. Учебник для вузов / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.

20. Марукович, Е.И. Наноструктурная кристаллизация металлов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2021. – № 2. – С. 23–26.

21. Солнцев, Ю.П. Материаловедение. Учебник для вузов / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. – СПб.: Химиздат, 2017. – 784 с.

22. Свойства элементов. справочник / Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.

23. Гуляев, А.П. Металловедение. Учебник для вузов / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.

24. Бунин, К.П. Основы металлографии чугуна / К.П. Бунин, Я.Н. Малиночка, Ю.Н. Таран. – М.: Металлургия, 1969. – 416 с.

25. Марукович, Е.И. Расчет параметров элементарных нанокристаллов жидких металлов при температуре плавления / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2021. – № 4. – С. 16–18.

Глава 7 ОКСИДНЫЕ ВОЛОКНА ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

Кийко В.М., Курлов В.Н., Стрюков Д.О.
Институт физики твердого тела РАН,
г. Черноголовка Московской обл., Россия,
kiiko@issp.ac.ru

Введение

Повышение рабочих температур конструкционных материалов в настоящее время лежит на пути разработки композитов, сочетание в структуре которых различных компонентов позволяет добиться оптимального баланса прочности, трещиностойкости и сопротивления ползучести. Важной компонентой в структуре волокнистых композитов, которая в значительной мере определяет их свойства, являются армирующие волокна. Оксидные волокна отличают высокая прочность, жесткость, жаростойкость и сопротивление ползучести.

В 60-х годах прошлого века американской фирмой «Тусо» были начаты работы по получению монокристаллических сапфировых волокон из расплава. Для выращивания волокон из расплава был разработан метод EFG – Edge defined Film-fed Growth. По существу метод EFG основан на принципах формообразования, предложенных А.В. Степановым [1]. Впервые сапфировые волокна были получены методом EFG в 1967 году [2, 3]. Метод отличается от других методов кристаллизации из расплава наличием в нем нового элемента – формообразователя. Способ позволяет получать различные формы кристаллических изделий. Несмотря на развитие методик различными компаниями и лабораториями во всем мире, в настоящее время всего три компании в мире производят сапфировые волокна. Это две американских фирмы. Фирма «Photran» – методом EFG [4]. «Photran» является производителем сапфировых монокристаллических волокон, которые в основном используются для систем доставки лазерной энергии [5]. Фирма «MicroMaterials» – методом LHPG – The Laser-Heated Pedestal Growth [6]. Метод LHPG – метод лазерного нагрева, разработанный Хаггерти в 1972 г. [7]. Сущность метода заключается в том, что посредством, например, двух или четырех сфокусированных лазерных лучей создается расплавленная зона из которой вытягивается волокно. Причем в США действует запрет на поставку сапфировых волокон в какие-либо другие страны, включая Россию и Беларусь, а поставки осуществляются в основном в виде дорогостоящих готовых изделий. И одна французская фирма Fibercryst – методом μ-PD – Micro-Pulling-Down [8]. Метод μ-PD был разработан в 1992 году японскими специалистами Юном и Фукудой (Университет Тохоку) [9]. Специфика метода заключается в вытягивании волокна из расплава на ориентированную затравку вниз через капиллярное отверстие в нижней части маленького тигля [10], являющегося также одним из вариантов способа Степанова. Сапфировые волокна, полученные этим методом, в Россию и Беларусь также не экспортируются. Перечисленные компании являются монополистами в своей области. Для получения сапфировых волокон из расплава кроме описанных методов используется также метод внутренней кристаллизации, разработанный в России в Институте физики твердого тела РАН [11]. Сущность метода заключается в том, что изготавливается молибденовый каркас с полыми аксиальными каналами цилиндрической формы, которые заполняются расплавом оксида алюминия за счет капиллярных сил. Далее каркас вытягивается в холодную зону, волокна кристаллизуются в каналах, молибденовый каркас удаляется растравливанием, оставляя пучок волокон.

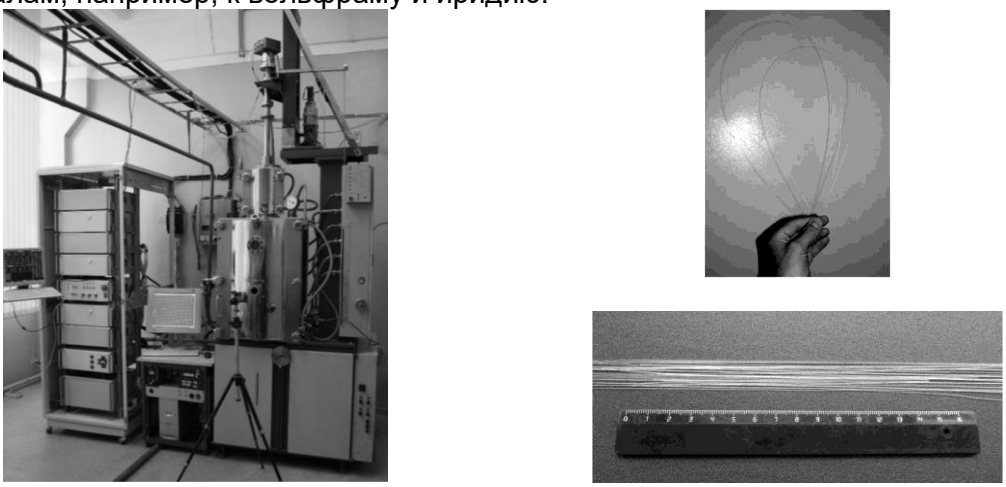
Что касается оксидных эвтектик, то интерес к их получению из расплава возник с начала 1970-х годов [12], когда была описана структура и некоторые механические свойства эвтектики Al_2O_3–$Y_3Al_5O_{12}$, и вырос в последние годы, см. обзор [13]. Оксидные эвтектические волокна были получены методами EFG [14, 15], μ-PD [16] и внутренней кристаллизации [17]. Эвтектические материалы на основе оксидов сохраняют высокую

прочность вплоть до температур плавления [18], обладают высоким сопротивлением ползучести [19], стойки к окислению, являются структурно стабильными [16, 20–22]. Они отличаются разнообразными физико-химическими свойствами, проявляют неодинаковое поведение в различных средах [13, 18, 23, 24]. Эвтектические волокна также имеют повышенную трещиностойкость в сравнении с однородно-оксидными волокнами, и кроме того, при малых скоростях нагружения и высоких температурах для таких материалов характерно нехрупкое разрушение за счет появления зоны пластичности [21]. А набор составов позволяет гибко адаптировать их к различным матрицам и задачам. Это во многих случаях выгодно отличает их от поликристаллических волокон аналогичного назначения.

Сапфировые волокна, полученные EFG методом, превосходят по прочности волокна, полученные методом внутренней кристаллизации, а волокна, полученные с использованием методов LHPG с лазерным нагревом, значительно превосходят их по цене (в первую очередь из-за проблем по выращиванию группы волокон в одном процессе), что существенно препятствует использованию последних для конструкционных применений. В настоящей работе использован метод EFG/Степанова для выращивания монокристаллических волокон сапфира Al_2O_3 и иттрийалюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, как материала, обладающего повышенным сопротивлением ползучести [25–27], а также эвтектических волокон на основе оксида алюминия и оксидов редкоземельных элементов с целью получения оптимальных по своим характеристикам армирующих волокон для различных высокотемпературных композитов. Возможности методик группового выращивания оксидных волокон позволяют снизить их стоимость и способствуют разработке новых композитных материалов с повышенными механическими характеристиками в широком диапазоне температур [28, 29].

Методики получения, испытаний и исследования структуры оксидных волокон

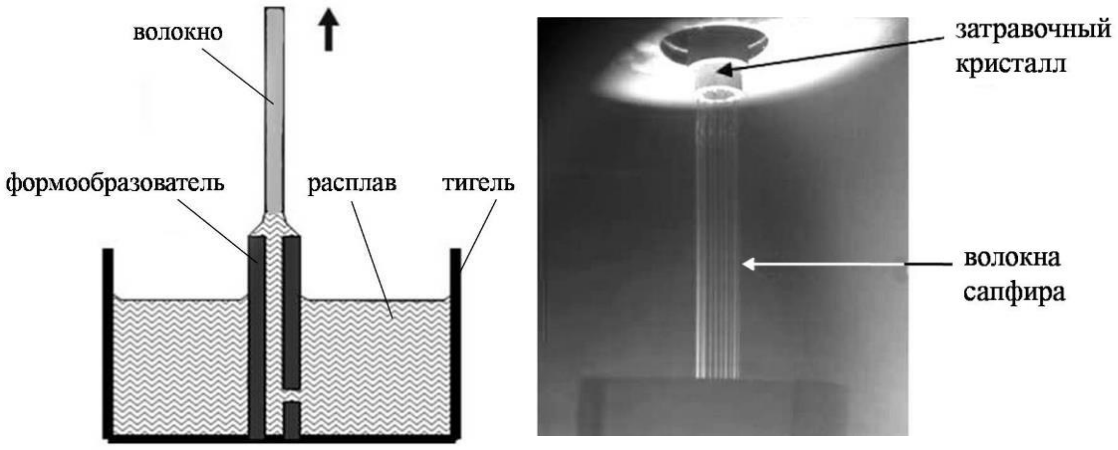
Волокна выращивались модифицированным методом Степанова/EFG из расплавов оксидов, соответствующих задачам, на установке, показанной на рисунке 1а. На рисунке 1б в качестве примера показаны полученные волокна сапфира Al_2O_3. Процесс выращивания проводился в инертной атмосфере. Использовался аргон при давлении в ростовой камере 1.2 атм. Схема выращивания волокон показана на рисунке 2а [29]. В качестве шихты использовался бой кристаллов, выращенных методом Вернейля, а оснастка изготавливалась из технически чистого молибдена. Выбор молибдена обусловлен стойкостью к высоким температурам в среде аргона в тепловой зоне и отсутствием химического взаимодействия с расплавами оксида алюминия и оксидов редкоземельных металлов, а также простотой механической обработки и относительной дешевизной по отношению к другим высокотемпературным материалам, например, к вольфраму и иридию.



а б

Рисунок 1 – Установка НИКА для выращивания волокон методом Степанова (а), б – полученные волокна сапфира Al_2O_3

На рисунке 2б в камере ростовой установки показан пучок выращиваемых волокон сапфира групповым методом с круговым расположением формообразующих устройств. При выращивании волокон групповым методом формообразующие устройства могут располагаться также в ряд. Использование группового метода выращивания волокон позволяет существенно увеличить производительность получения волокон. Последнее обеспечивает реальное использование их в качестве армирующей компоненты в конструкционных композитных материалах. Выращивание волокон сапфира осуществлялось в кристаллографическом направлении [0001] вдоль оси волокна с использованием соответствующих монокристаллических затравок, которые фиксировались на верхнем штоке ростовой установки с помощью специально разработанных затравкодержателей (рисунок 2б).



а б

Рисунок 2 – Схема выращивания оксидных волокон из расплава (а), стрелкой указано направление вытягивания волокна; б – фотоснимок выращиваемых волокон сапфира Al_2O_3 групповым методом с круговым расположением формообразующих устройств

Волокна испытывались по оригинальной методике, позволяющей оперативно оценивать их предельную деформацию и прочность при изгибе при комнатной температуре [30]. Методика состоит в следующем. Изгиб волокна, закрепленного на подложке, обеспечивается его намоткой на серию i жестких цилиндров последовательно от максимального до минимального диаметра в испытаниях. В процессе намотки происходят изломы волокон. На каждом шаге эксперимента (i-ом диаметре цилиндра) подсчитывается максимальная деформация при разрушении, возникающая в волокне, $\varepsilon_i = d / D_i$ (d – диаметр волокна, D_i – диаметр цилиндра), определяется также и среднее расстояние между изломами l_i. В результате получается зависимость деформации при разрушении волокна ε от его длины l, как это, например, показано для партии волокон на рисунке 3. Известно, что материалы испытываемых волокон имеют характер хрупкого разрушения при линейных зависимостях их деформационного поведения. Т.е., умножая значения ε на величину модуля Юнга E материала волокна, получаем зависимость прочности $\sigma = E\varepsilon$ волокна от его длины l.

Для изучения структуры волокон, включая их поверхности, наблюдаемый приповерхностный слой и поперечные сечения на шлифах, проводилась фотосъемка в оптических и электронных сканирующих микроскопах. А после испытаний на прочность получали и снимки поверхностей разрушения. Применялись цифровые электронные сканирующие микроскопы Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230 (VEGA TS 5130MM), оснащенные детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионными рентгеновскими микроанализаторами. Параметры шероховатости поверхности волокон определялись на стилусном профилометре Taylor Hobson Talystep.

Результаты и обсуждения

– ***Монокристаллические волокна сапфира Al_2O_3.*** На рисунке 3 показаны зависимости предельной деформации при разрушении и прочности волокон сапфира Al_2O_3 от длины различных диаметров поперечных сечений, модуль Юнга для сапфира принимался равным 400 ГПа. А на рисунке 4 показана поверхность излома одного из волокон, испытанного на прочность. Разрушение в основном определяется сколами по относительно слабым кристаллографическим плоскостям, параллельным оси волокна.

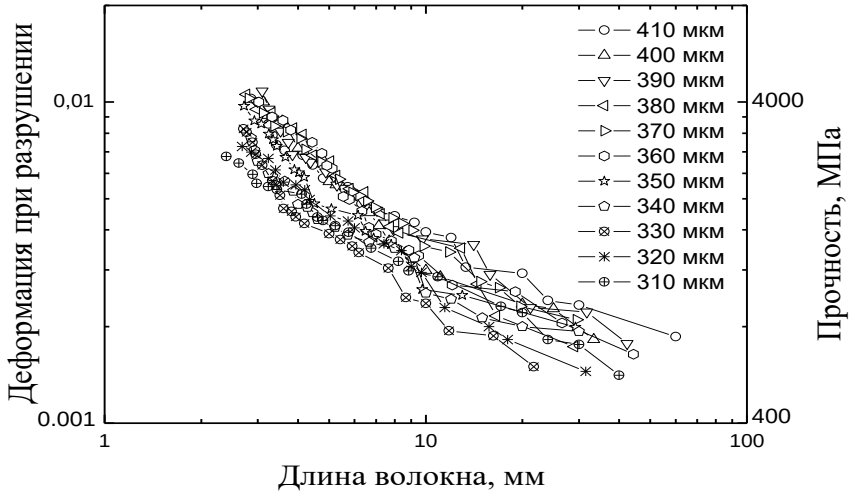
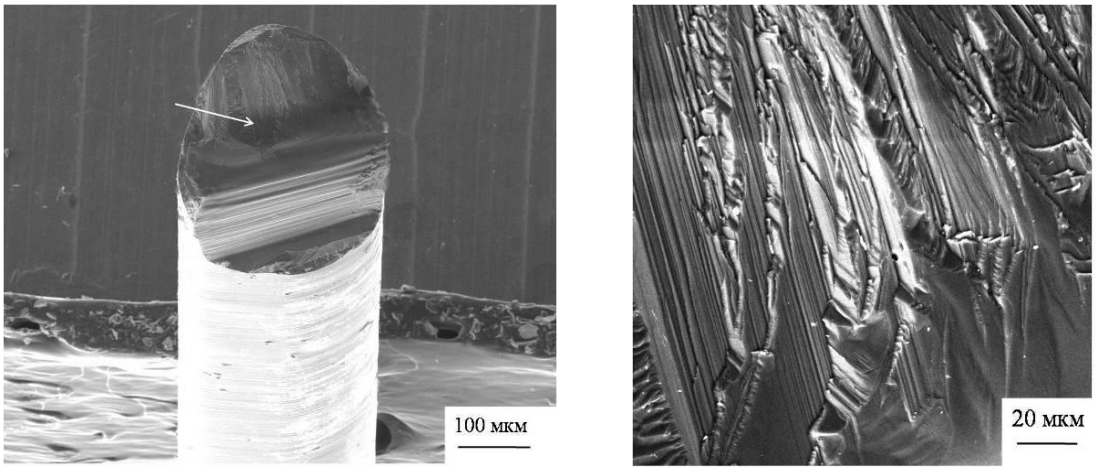


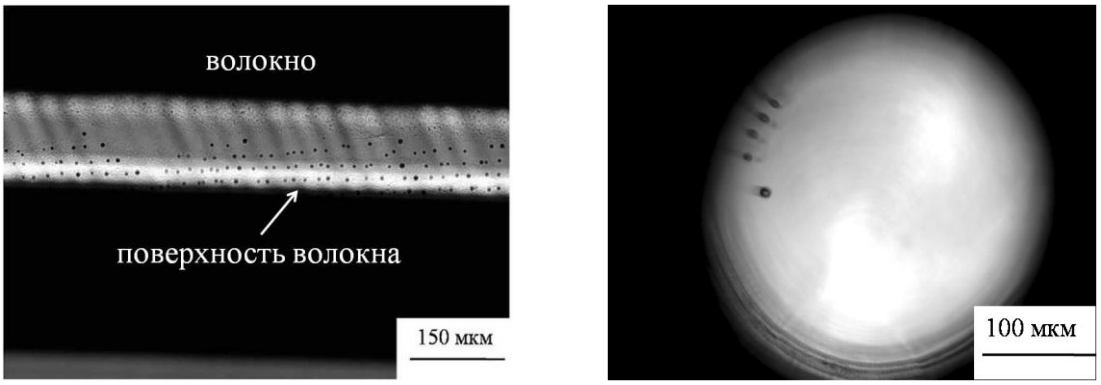
Рисунок 3 – Результаты испытаний партии монокристаллических волокон сапфира Al_2O_3: зависимости предельной деформации при разрушении и прочности волокон от длины и диаметров поперечного сечения (указано в поле графика)



а б

Рисунок 4 – Поверхность излома волокна сапфира Al_2O_3 (а) и участка (б) излома, показанного стрелкой

В зависимостях прочности волокон от длины и диаметров, показанных на графиках рисунка 3, наблюдается определенный тренд: возрастание прочности с ростом диаметра волокон. Анализ этих зависимостей путем построения серии графических зависимостей прочности волокон от диаметров при различных длинах волокон позволило установить следующее: возрастание прочности с ростом диаметра волокна с наиболее крутой зависимостью при длине волокна 1 мм и «выглаживание» этой зависимости с ростом длины волокна вплоть до 100 мм. Причина такого поведения волокон, по-видимому, кроется в особенностях структуры волокон, в частности, в распределении дефектов по их сечению и длине.

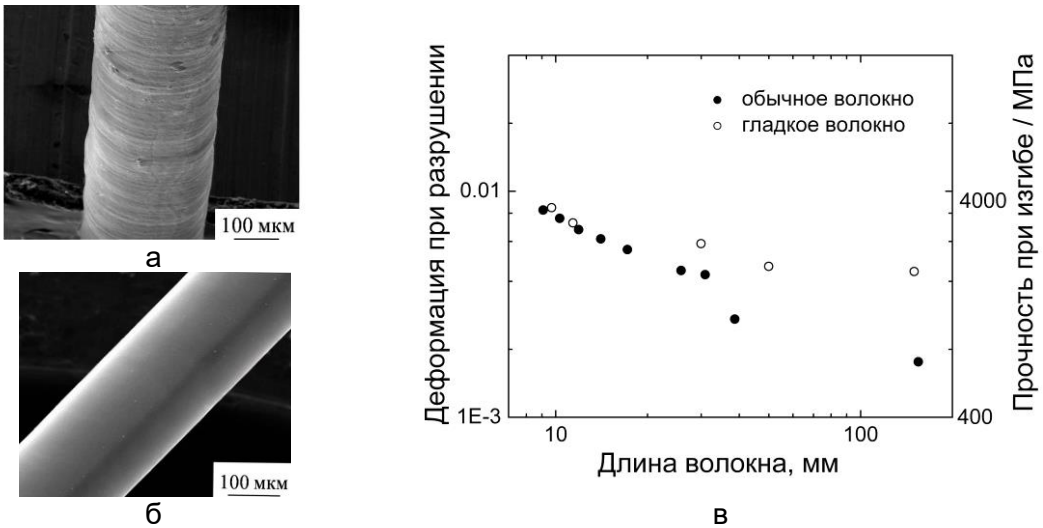


а б

Рисунок 5 – Дефекты (черные «точки» – поры) в приповерхностной полосе вдоль продольной оси волокна сапфира Al_2O_3 (а), в поперечном сечении (б)

Исследование структуры волокон показало, что дефекты в виде шарообразных пор, предположительно заполненных аргоном, концентрируются в приповерхностном слое волокна, см. рисунок 5. Размеры пор составляют единицы микрометров, а плотность пор убывает с уменьшением скорости выращивания волокон.

К дефектности волокон, приводящей к снижению прочности [31], может быть отнесено и недостаточное качество их поверхности – шероховатость. На рисунке 6 показаны поверхности волокон: волокна, выращенного обычным способом (а) и (б) выращенного с механическим устройством для стабилизации его диаметра [32]. Принцип работы устройства, разработанного авторами публикации, основан на уменьшении поперечных колебаний волокна, возникающих в газовых потоках при его выращивании в камере, заполненной аргоном.



а б в

Рисунок 6 – Поверхность волокна сапфира Al_2O_3, выращенного обычным способом (а); поверхность волокна, выращенного с устройством для стабилизации диаметра (б); соответствующие зависимости предельной деформации и прочности волокон от длины (в)

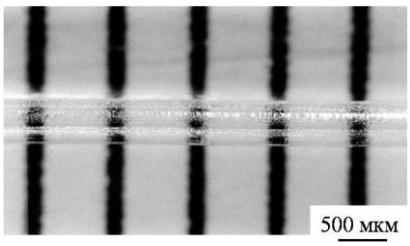
Прочность гладкого волокна выше, чем обычного, что коррелирует с непосредственными измерениями шероховатостей поверхностей соответствующих волокон. Двумерные профили поверхностей вдоль оси волокон показаны на рисунке 7. Шероховатость волокна, выращенного с использованием системы стабилизации диаметра волокна, уменьшилась почти на три порядка в сравнении с обычным волокном. Разница в прочности волокон особенно существенна при больших длинах волокон. Она определяется тем, что устройство стабилизации диаметра волокна наиболее эффективно устраняет грубые дефекты – неровности поверхности, отстоящие друг от друга вдоль оси волокна на величины порядка миллиметров и более.

а

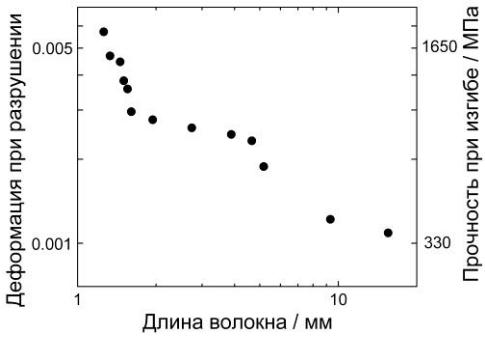
б

Рисунок 7 – Шероховатость участков по длине волокон сапфира Al_2O_3: обычного волокна (а) и гладкого волокна (б)

– ***Монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$.*** Получение монокристаллических волокон иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, как армирующего компонента высокотемпературных композитов, в первую очередь обусловлено высоким сопротивлением ползучести граната, превосходящего сопротивление сапфира Al_2O_3. Изготовление фазооднородных монокристаллических волокон граната $Y_3Al_5O_{12}$ является более сложной задачей, чем получение монокристаллических волокон сапфира Al_2O_3. Одной из принципиальных особенностей процесса при выращивании граната $Y_3Al_5O_{12}$ является контроль температуры расплава. Так как даже незначительный перегрев приводит к его “расслоению”, происходит формирование фаз перовскита $YAlO_3$ и, как следствие, за счет снижения концентрации иттрия в расплаве, возникает фаза эвтектического состава Al_2O_3–$Y_3Al_5O_{12}$ [33]. Для выращивания волокон $Y_3Al_5O_{12}$ использовалась низкоградиентная тепловая зона для предотвращения перегрева расплава в тигле. По сравнению с тепловой зоной, используемой для выращивания сапфировых и эвтектических волокон, проводилась подстройка графитовой и молибденовой оснастки в зоне кристаллизации с целью снижения осевого температурного градиента между нижней частью тигля и рабочим торцом формообразователя (см. рисунок 2а).



а



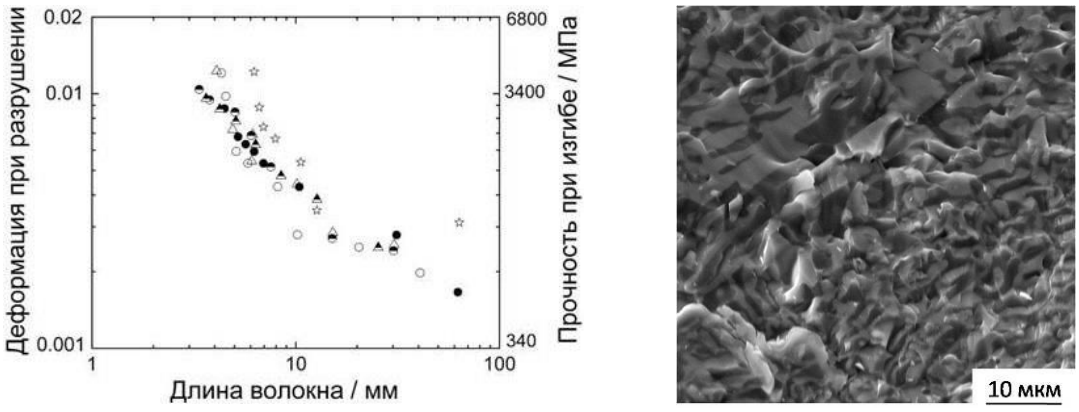
б

Рисунок 8 – Монокристаллическое волокно иттрийалюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (расположено горизонтально) (а), б – результаты испытания волокна на прочность

По описанному методу (методу Степанова) были получены монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, прозрачность которых в частности указывает на однородность их структуры, см. рисунок 8а. Зависимости предельной деформации и прочности волокна от его длины, полученные при испытании по описанной выше методике, приведены на рисунке 8б. Величина модуля Юнга E для материала волокон $Y_3Al_5O_{12}$ принималась равной 330 ГПа.

– ***Эвтектические волокна.*** Кроме представленных монокристаллических волокон сапфира Al_2O_3 и иттрийалюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ были получены эвтектические волокна сапфир – иттрийалюминиевого граната Al_2O_3–$Y_3Al_5O_{12}$, сапфир–эрбийалюминиевого граната Al_2O_3–$Er_3Al_5O_{12}$ и сапфир–алюмогадолиниевого перовскита Al_2O_3–$AlGdO_3$. Волокна изготавливались из расплавов смесей оксидов согласно диаграммам состояния оксидных систем Al_2O_3 – Y_2O_3, Al_2O_3 – Er_2O_3 и Al_2O_3 – Gd_2O_3 соответственно [34]. В качестве исходного материала использовались порошки высокой чистоты (> 99.99%) оксидов Al_2O_3, Y_2O_3, Er_2O_3, Gd_2O_3. Чистота порошков проверялась путем проведения элементного анализа на электронном микроскопе, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором.

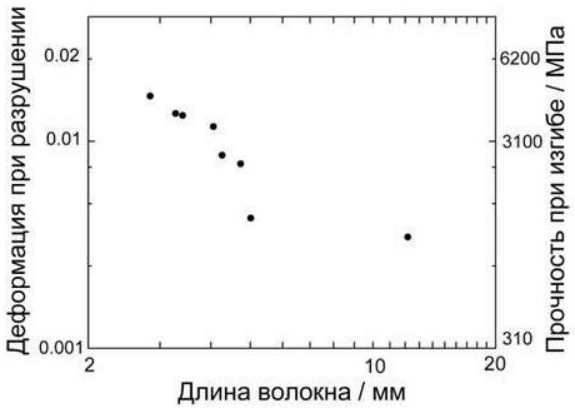
Условия кристаллизации при выращивании волокон эвтектических составов на основе оксида алюминия и оксидов редкоземельных материалов заметно отличаются от условий, присущих выращиванию монокристаллических волокон. Можно выделить некоторые особенности кристаллизации волокон эвтектических составов: при кристаллизации происходит парный рост кристаллов эвтектики, фазы делятся на ведущую и ведомую; такие эвтектики являются бикристаллом, каждая фаза имеет монокристаллическою решетку, причем ее направление в большой степени зависит от условий кристаллизации; решетки контактирующих фаз когерентны; эвтектики обладают термодинамической стабильностью состава и микроструктуры; в зависимости от условий кристаллизации могут формироваться различные типы микроструктуры; средний характерный размер микроструктуры зависит от скорости кристаллизации.



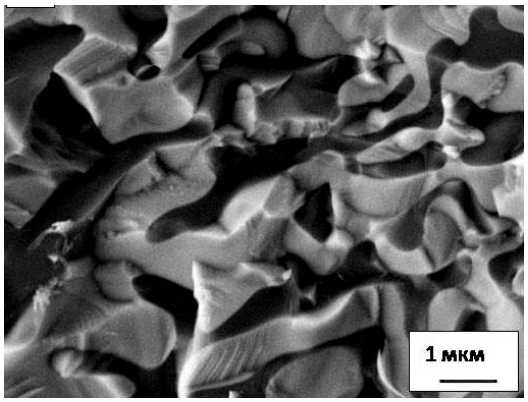
а б

Рисунок 9 – Результаты испытаний эвтектических Al_2O_3–$Y_3Al_5O_{12}$ волокон на прочность (а), различные волокна обозначены различными значками; б –снимок участка поверхности разрушения одного из волокон (черного цвета – Al_2O_3, светлого – $Y_3Al_5O_{12}$)

Волокна были испытаны на прочность по описанной выше методике. Величина E для эвтектики Al_2O_3 – $Y_3Al_5O_{12}$ принималась в 340 ГПа, для эвтектики Al_2O_3 – $Er_3Al_5O_{12}$ 310 ГПа, для эвтектики Al_2O_3 – $AlGdO_3$ 340 ГПа [35, 36]. Зависимости предельной деформации и прочности волокон от длины показаны на рисунках 9а, 10а и 11а.

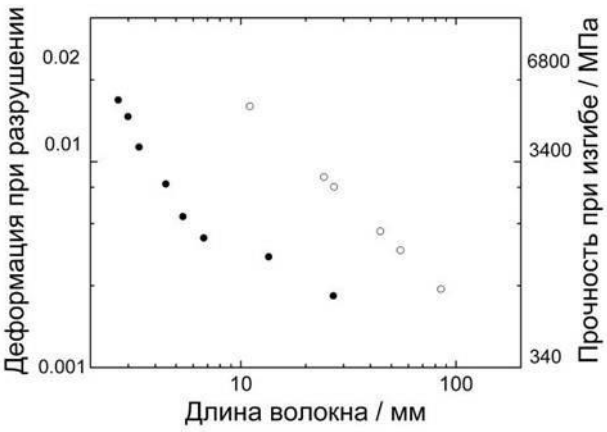


а

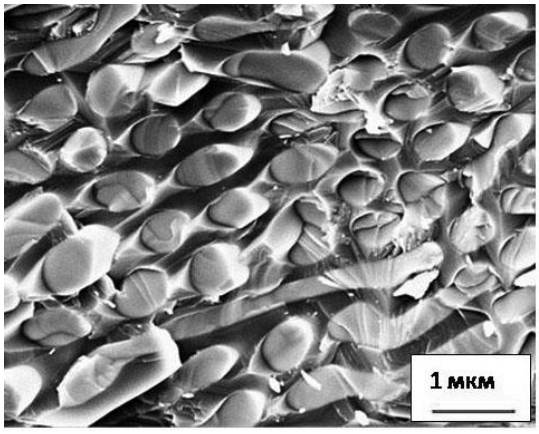


б

Рисунок 10 – Результаты испытаний эвтектического Al_2O_3–$Er_3Al_5O_{12}$ волокна на прочность (а), б – снимок участка поверхности разрушения волокна (черного цвета – Al_2O_3, светлого – $Er_3Al_5O_{12}$)



а



б

Рисунок 11 – Результаты испытаний эвтектических Al_2O_3–$AlGdO_3$ волокон на прочность (а), различные волокна обозначены различными значками; б – снимок участка поверхности разрушения одного из волокон (черного цвета – Al_2O_3, светлого – $AlGdO_3$)

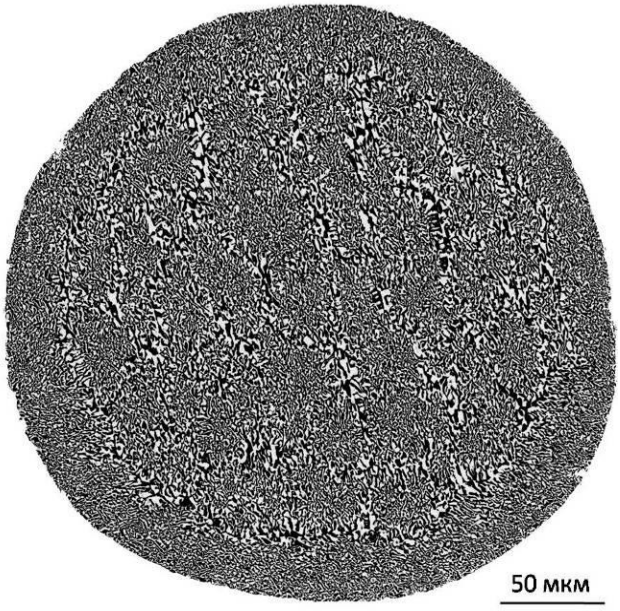
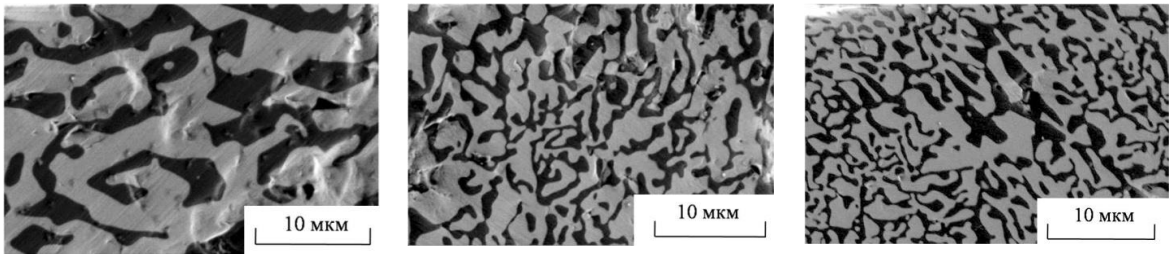


Рисунок 12 – Поперечное сечение эвтектического Al_2O_3–$Y_3Al_5O_{12}$ волокна (черного цвета – Al_2O_3, светлого – $Y_3Al_5O_{12}$)

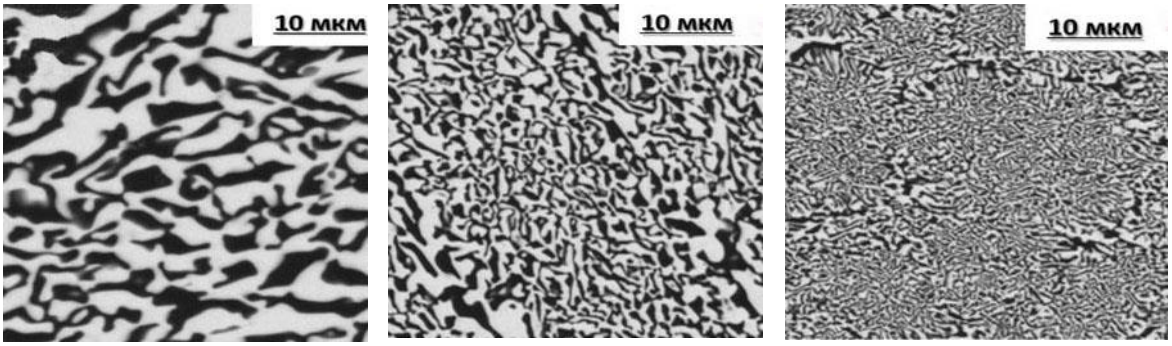
В дополнение к результатам испытаний эвтектических волокон на прочность на рисунках 9б, 10б и 11б представлены снимки поверхностей разрушения испытанных волокон. Развитые поверхности указывают на нехрупкий характер разрушения, т.е. на их повышенную трещиностойкость. Кроме того, например, волокна Al_2O_3–$Y_3Al_5O_{12}$ при определенных условиях кристаллизации имеют иерархически организованную структуру в поперечном сечении двух уровней: чередований Al_2O_3 и $Y_3Al_5O_{12}$ и – за счет образования колоний (рисунок 12). Участки с мелкой структурой чередуются с обрамляющими их с более крупной, создавая своего рода композитный материал, ведущий к повышению трещиностойкости волокна. Можно отметить также полосу достаточно мелкой структуры, идущей вдоль периметра, отражающей относительно более высокую скорость кристаллизации расплава за счет повышенного теплоотвода у поверхности волокна.



30 мм/ч 100 мм/ч 200 мм/ч

а б в

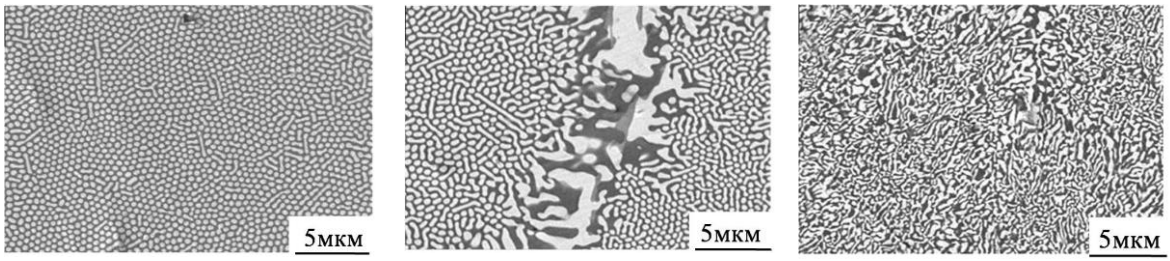
Рисунок 13 – Зависимость размеров элементов структуры эвтектических волокон Al_2O_3 – $Y_3Al_5O_{12}$ от скорости выращивания (черного цвета – Al_2O_3, светлого – $Y_3Al_5O_{12}$) в поперечном сечении



30 мм/ч 120 мм/ч 250 мм/ч

а б в

Рисунок 14 – Зависимость размеров элементов структуры эвтектических волокон Al_2O_3 – $Er_3Al_5O_{12}$ от скорости выращивания (черного цвета – Al_2O_3, светлого – $Er_3Al_5O_{12}$) в поперечном сечении

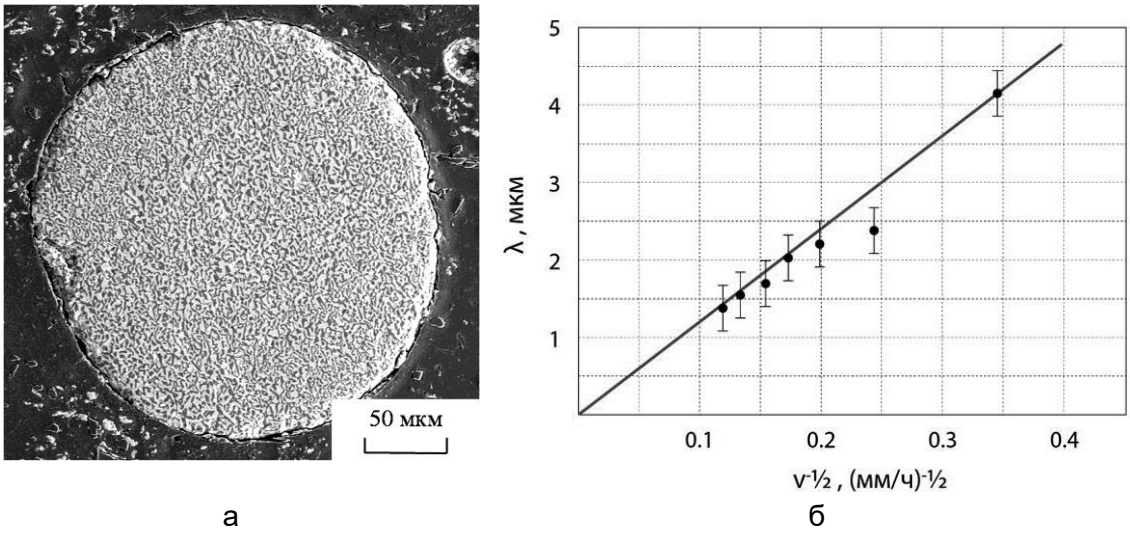


90 мм/ч 150 мм/ч 200 мм/ч

а б в

Рисунок 15 – Зависимость размеров элементов структуры эвтектических волокон Al_2O_3 – $AlGdO_3$ от скорости выращивания (черного цвета – Al_2O_3, светлого – $AlGdO_3$) в поперечном сечении

Характерные размеры элементов структуры эвтектических волокон зависят от скорости их выращивания (рисунки 13, 14 и 15) и соответствуют модели кристаллизации эвтектик Ханта-Джексона $\lambda^2 v = C$, где λ – средний размер микроструктуры, *v* – скорость роста, C – константа, которая зависит от фазовой диаграммы и коэффициента диффузии ионов в расплаве [37]. С увеличением скорости роста структура измельчается. Для определения характерного размера микроструктуры λ использовался метод случайных секущих. Общий вид поперечного сечения Al_2O_3–$Er_3Al_5O_{12}$ эвтектического волокна и экспериментальная зависимость λ(*v*) его структуры для примера показаны на рисунке 16.

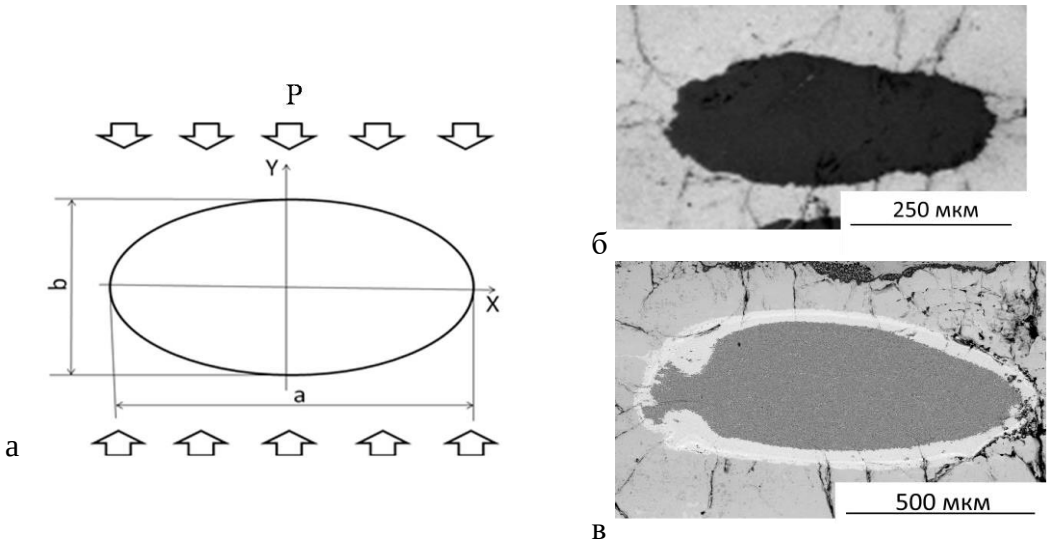


а б

Рисунок 16 – Общий вид поперечного сечения волокна эвтектического состава Al_2O_3–$Er_3Al_5O_{12}$ (а) (черного цвета – Al_2O_3, светлого – $Er_3Al_5O_{12}$) и (б) – зависимость средних размеров микроструктуры λ от скорости выращивания v

Размеры микроструктуры также влияют на прочность. Причем, наблюдается возрастание прочности с уменьшением характерных размеров структуры [20, 38], достигая максимума [39] с последующим уменьшением.

– ***Оценка ползучести монокристаллических волокон сапфира Al_2O_3 и эвтектических волокон сапфир-алюмоиттриевого граната Al_2O_3–$Y_3Al_5O_{12}$.*** Проведена сравнительная оценка скоростей кратковременной ползучести монокристаллических волокон сапфира (рисунок 17б) и эвтектических волокон сапфир-алюмоиттриевого граната (рисунок 17в) в поперечных направлениях при сжатии в композите с титановой матрицей. Композит изготавливался по твердофазной технологии методом диффузионной сварки многослойного пакета титановых фольг и порошка, между которыми помещались волокна, под давлением при высокой температуре [29], в результате чего возникала ползучесть армирующих волокон в поперечном направлении. Однонаправленно армированная оксидными волокнами структура с матрицей на основе титана формировалась при температуре 1500 °C под давлением 14 МПа в течение *τ* = 0.5 ч. Изначально круглые в поперечном сечении волокна диаметром *d* в результате ползучести за время *τ* принимали форму, близкую к эллиптической с полуосями a и b, как показано на рисунке 17.



а б в

Рисунок 17 – Схема приложения нагрузки P к композитной структуре с волокном в поперечном сечении (а), поперечные сечения (шлифы) сапфирового Al_2O_3 (б) и эвтектического волокна $Al_2O_3 – Y_3Al_5O_{12}$ (в) после горячего прессования в композите с титановой матрицей

Принималось, что площади круговых поперечных сечений и эллиптических равны для каждого волокна.

То есть,

$S_{круга} = \pi d^2/4$, $S_{эллипса} = \pi ab/4$, $S_{круга} = S_{эллипса}$, откуда

$d = \sqrt{ab}$.

Деформации ползучести ε_x и ε_y в направлениях X и Y, рисунок 17а, определялись следующим образом:

$\varepsilon_x = (a-d)/d$, $\varepsilon_y = (b-d)/d$ или

$\varepsilon_x = \sqrt{a/b} - 1$, $\varepsilon_y = \sqrt{b/a} - 1$.

А средние скорости деформации ползучести ξ_x и ξ_y соответственно:

$\xi_x = \varepsilon_x/\tau$, $\xi_y = \varepsilon_y/\tau$,

где τ – время ползучести.

После определения необходимых геометрических размеров волокон на поперечных шлифах (рисунки 17б и 17в) в соответствии со схемой рисунка 17а вычислены скорости деформации ползучести, которые для сапфировых волокон составляют $\xi_x = 3.3\cdot10^{-4}$ 1/с и $\xi_y = -2.0\cdot10^{-4}$ 1/с, а для эвтектических волокон $\xi_x = 3.7\cdot10^{-4}$ 1/с и $\xi_y = -2.2\cdot10^{-4}$ 1/с. То есть скорость ползучести монокристаллических волокон сапфира примерно на 10% ниже скорости ползучести эвтектических волокон, что может быть объяснено, в частности, характеристиками границ разделов между двумя фазами эвтектических волокон – сапфиром и алюмоиттриевым гранатом (рисунки 12 и 17в), влияющих на сопротивление ползучести.

Заключение

Развиты методики выращивания оксидных волокон на основе метода Степанова. Групповой метод выращивания волокон на порядок увеличил производительность процесса. А оригинальный способ стабилизации диаметров волокон позволил повысить их качество, уменьшив шероховатость поверхности на три прядка, и позволил существенно увеличить их прочность, что было продемонстрировано результатами испытаний волокон сапфира Al_2O_3.

Получены оксидные волокна различных структур и составов: монокристаллические волокна сапфира Al_2O_3 и иттрийалюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, и эвтектические волокна сапфир-алюмоиттриевого граната $Al_2O_3–Y_3Al_5O_{12}$, сапфир-

эрбийалюминиевого граната Al_2O_3–$Er_3Al_5O_{12}$, сапфир-алюмогадолиниевого перовскита Al_2O_3–$AlGdO_3$.

Волокна испытаны на прочность по оригинальной методике, получены убывающие зависимости прочности волокон от длины, характерные для хрупких объектов такого рода. Прочность волокон соответствует мировому уровню. Изучена структура волокон при различных режимах их выращивания. Структуры эвтектических волокон соответствуют модели кристаллизации эвтектик Ханта-Джексона. Проведена оценка сопротивления ползучести волокон сапфира Al_2O_3 и эвтектических волокон Al_2O_3–$Y_3Al_5O_{12}$ при 1500 °С.

Основные результаты получены впервые. Волокна предназначены для применения в качестве армирующих компонентов жаропрочных композитов и уже используются при их разработке и изготовлении. Набор физико-химических и механических свойств волокон нацелен на обеспечение необходимого взаимодействия с материалами матриц композитов под различные задачи.

Работа выполнена в рамках государственного задания и при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 20-03-00296).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов, А.В. Будущее металлообработки / А.В. Степанов. – Ленинград: Лениздат. – 1963. – 131 с.

2. LaBelle, H.E. Growth of sapphire filaments from the melt / H.E. LaBelle, A.I. Mlavsky // Nature. – 1967. – Vol. 216, Iss. 3115. – P. 574–575.

3. LaBelle H.E. EFG, The Invention and Application to Sapphire Growth / H.E. LaBelle // Journal of Crystal Growth. – 1980. – Vol. 50. – P. 8–17.

4. Photran | Single Crystal Sapphire Optical Fiber: [сайт]. – URL: https://www.photran.com/.

5. Fitzgibbon, J.J. Sapphire optical fibers for the delivery of Erbium: YAG laser energy / J.J. Fitzgibbon, H.E. Bates, A.P. Pryshlak, J.R. Dugan // Biomedical Optics Proceedings, SPIE. – San Jose, California, USA. – 1995. Vol. 2396. – P. 60–70.

6. MicroMaterials. Crystal fiber pioneers: [сайт]. – URL: http://www.micromaterialsinc.com/.

7. Haggerty, J.S. Production of fibers by a floating zone fiber drawing technique / J.S. Haggerty // Final Report. – 1972. – NASA-CR-120948.

8. Fibercryst – High Power Laser Gain Module Taranis for Short Pulses Lasers: [сайт]. – URL: https://www.fibercryst.com/.

9. Fukuda, T. Shaped Crystals: Growth by Micro-Pulling-Down / T. Fukuda, V.I. Chani, editors. – Springer. – 2007.

10. Nehari, A. Fibers and square sapphire shaped single crystals grown from the melt and optical characterization / A. Nehari, A. Laidoune, M. Khetib, L. Grosvalet, A. Brenier, G. Panczer, G. Godfroy, S. Labor, K. Lebbou // Optical Materials. – 2011. – Vol. 34, Iss. 2. – P. 365–367.

11. Mileiko, S.T. Crystallization of fibres inside a matrix: a new way of fabrication of composites / S.T. Mileiko, V.I. Kazmin // Journal of Materials Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 2165–2172.

12. Schmid, F. Oriented eutectics solidification in ceramic systems / F. Schmid, D. Viechnicki // Journal of Materials Science. – 1970. – Iss. 5. – P. 470–473.

13. LLorca, J. Directionally–Solidified Eutectic Ceramic Oxides / J. LLorca, V. Orera // Progress in Materials Science. – 2006. – Vol. 51. – P. 711–809.

14. Bates, H.E. EFG Growth of Alumina-Zirconia Eutectic Fiber / H.E. Bates // Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 1992. – Vol. 13. – P. 11.

15. Kurlov, V.N. Growth of sapphire and oxide eutectic fibers by the EFG technique / V.N. Kurlov, D.O. Stryukov, I.A. Shikunova // Journal of Physics: Conference Series 673. – 2016. – P. 012017.

16. Epelbaum, B.M. Microstructure of $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ eutectic fibers grown by μ-PD method / B.M. Epelbaum, A. Yoshikawa, K. Shimamura, T. Fukuda, K. Suzuki, Y. Waku // Journal of Crystal Growth. – 1999.– Vol. 198/199. – P. 471–475.

17. Кийко, В.М. Микроструктура и механические свойства эвтектических оксидных волокон, получаемых методом внутренней кристаллизации / В.М. Кийко, А.Н. Толстун, В.Н. Курлов, А.А. Колчин, Н.И. Новохатская, Н.С. Саркисян, М.Ю. Старостин, С.Т. Милейко // Наука – производству. – 2007. – № 6. – С. 5–14.

18. Waku, Y. Unidirectionally Solidified Eutectic Ceramic Composites for Ultra-High Efficiency Gas Turbine Systems / Y. Waku // Advances in Gas Turbine Technology. IntechOpen. – 2011. – P. 371-398.

19. Matson, L.E. Creep of directionally solidified alumina/YAG eutectic monofilaments / L.E. Matson, N. Hecht // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25, Iss. 8. – P. 1225–1239.

20. Mesa, M.C. Mechanical properties up to 1900 K of $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}/ZrO_2$ eutectic ceramics grown by the laser floating zone method / M.C. Mesa, P.B. Oliete, V.M. Orera, J.Y. Pastor, A. Martín, J. LLorca // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Vol. 31, Iss. 7. – P. 1241–1250.

21. Ochiaia, S. Fracture characteristics of Al_2O_3/YAG composite at room temperature to 2023 K / S. Ochiaia, Y. Sakaib, K. Satob, M. Tanakab, M. Hojob, H. Okudaa, Y. Waku, N. Nakagawac, S. Sakatac, A. Mitanic, T. Takahashid // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25, Iss. 8. – P. 1241–1249.

22. Waku, Y. High-temperature strength and thermal stability of a unidirectionally solidified Al_2O_3/YAG eutectic composite / Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, Y. Kohtoku // Journal of Materials Science. – 1998. – Vol. 33, Iss. 5. – P. 12171225.

23. Yang, J.M. Single crystal oxide and oxide/oxide eutectic fibers for high temperature composites / J.M. Yang // Journal of Materials & Product Technology. – 2001. – Vol. 16 , Iss. 1–3. – P. 12–21.

24. Ueno, Sh. Water vapor corrosion behavior of lutetion silicates at high temperature / Sh. Ueno, D.D. Jayaseelan, T. Ohji // Ceramic International. – 2006. – Vol. 32. – P. 451–455.

25. Parthasarathy, T.A. Creep Mechanism of Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet / A.P. Triplicane, T.-I. Mah, K. Keller // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Vol. 75, Iss. 7. – P. 1756–1759.

26. Mileiko, S.T. Fabrication, properties and usage of single-crystalline YAG fibers / S.T. Mileiko, V.N. Kurlov, A.A. Kolchin, V.M. Kiiko // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22. – P. 1831–1837.

27. Милейко, С.Т. Будущее композитов и композитоведения / С.Т. Милейко // Наука – производству. – 2007. – № 2 – С. 10–24.

28. Кийко, В.М. Получение, структура и механические характеристики слоисто-волокнистых композитов с волокнами сапфира и матрицей на основе тугоплавких металлов / В.М. Кийко, В.П. Коржов, Д.В Прохоров // Актуальные проблемы прочности. – Под ред. В.В. Рубаника. – Молодечно, Беларусь: ОАО «Типография «Победа». – 2020. – С. 148–150.

29. Кийко, В.М. структура и механические характеристики высокотемпературных композитов с металлическими матрицами и монокристаллическими волокнами сапфира / В.М. Кийко, В.П. Коржов, В.Н. Курлов // Актуальные проблемы прочности. – Под ред. В.В. Рубаника. – Молодечно, Беларусь: ОАО «Типография «Победа», 2020. – Гл. 23. – С. 287–300.

30. Kiiko, V.M. Evaluation of room temperature strength of oxide fibres produced by the internal crystallization method / V.M. Kiiko, S.T. Mileiko // Composites Science and Technology. – 1999. – Vol. 59, Iss. 13. – P. 1977–1981.

31. Кийко, В. М. Шероховатость поверхности и прочность волокон сапфира / В. М. Кийко, В. Н. Курлов, Д. О Стрюков // 10-ая Международная школа "Физическое материаловедение". 63-я Международная конференция "Актуальные проблемы прочности": сб. тр. (13 – 17 сентября 2021) / Тольятти. – 2021. – С. 188.

32. Курлов, В.Н. Устройство для выращивания из расплава тугоплавких волокон со стабилизацией их диаметра / В.Н. Курлов, И.А. Шикунова, Д.О. Стрюков // Патент РФ №2552436. – 10.06.2015. – Бюллетень № 16. – 1 с.

33. Галахов, Ф.Я. Диаграммы состояния тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Двойные системы, ч.1. / Ф.Я. Галахов – Ленинград: Наука. – 1985. – 135 с.

34. Phase Equilibria Diagrams ACerS–NIST, Version 3. Database. CD-ROM. – 2003.

35. Niu, F. Rapid Fabrication of Eutectic Ceramic Structures by Laser Engineered Net Shaping / F. Niu, D. Wu, G. Ma, J. Wang, J. Zhuang, Z. Jin // Procedia CIRP. – 2016. – Vol. 42. – P. 91–95.

36. Medeiros, I. S. Al_2O_3−$GdAlO_3$ fiber for dental porcelain reinforcement / I. S. Medeiros, L. A. Luz, H. N. Yoshimura, P. F.Cesar, A.C. Hernandes // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2009. – Vol. 2, Iss. 5. – P. 471–477.

37. Jackson K.A. Transparent compounds that freeze like metals / K.A. Jackson, J.D. Hunt // Acta Metallurgica. – 1965. – Vol. 13, Iss. 11. – P. 1212 – 1215.

38. Su, H. Microstructures and mechanical properties of directionally solidified Al_2O_3/$GdAlO_3$ eutectic ceramic by laser floating zone melting with high temperature gradient / H. Su, Q. Ren, J. Zhang, K. Wei, B. Yao, W. Ma, G. Fan, M. Guo, L. Liu, H. Bai, H. Fu // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Vol. 37, Iss. 4. – P. 1617–1626.

39. Mileiko, S. Composite Oxide Fibres Grown by Internal Crystallisation Method / S. Mileiko, A. Kolchin, V. Kiiko, N. Novokhatskaya // Fibers. – 2017. – Vol. 5, Iss. 4. – P. 48.

Глава 8 ПОПЕРЕЧНЫЙ ИЗГИБ ЛИСТА ГРАФЕНА ПО МОМЕНТНО-МЕМБРАННОЙ КОНТИНУАЛЬНОЙ ТЕОРИИ УПРУГИХ ПЛАСТИН

Саркисян С.О.
Ширакский государственный университет,
г.Гюмри, Республика Армения,
s_sargsyan@yahoo.com

Введение. Методы механики деформируемого твёрдого тела получили широкое распространение для моделирования наноструктур.

Построение континуальных моделей деформаций двумерных наноматериалов, в частности графена, является одним из современных проблем прикладной механики твёрдых деформируемых тел.

Известно, что деформация кристаллических наноматериалов происходит по схеме ‹‹сдвиг плюс поворот›› [1-3]. Обосновано также утверждение о том, что при изучении деформаций двумерных наноматериалов по континуальной теории (графена, нанотрубок, фуллерена), необходимо использование трехмерной моментной теории упругости с независимыми полями перемещений и вращений [4-8].

В настоящее время, актуально, для изучения деформаций двумерных наноматериалов по континуальной теории, построение на основе трехмерной моментной теории упругости адекватной математической модели упругих тонких пластин и оболочек, одновременно подчиняющей деформационной концепции ‹‹сдвиг плюс поворот››.

Отметим, что есть существенное развитие в проблеме построения дискретных (или дискретно-континуальных) моделей двумерных наноматериалов (фуллерена, углеродной нанотрубки, графена), на основе учёта нецентрального силового и моментного взаимодействия между их атомами [4-8], но следует отметить, что остаётся актуальным проблема разработки подхода, позволяющей связывать дискретное (или дискретно-континуальное) описание решётки двумерного наноматериала с континуальной теорией упругих тонких оболочек и пластин, построенной на основе моментной теорией упругости.

В работе [9], сначала построена континуальная одномерная стержневая модель линейной атомной цепочки (при общем случае её деформирования), когда в дискретной её модели взаимодействие между атомами - силовое (нецентральное) и моментное. С использованием построенной континуально-моментной стержневой модели и заменяя взаимодействие между атомами двумерного наноматериала стержневой этой моделью, построена дискретно-континуальная его модель, в частности, для графена. На примере графена, далее предельным переходом, построены две континуальные модели его деформации: 1) модель плоского напряжённого состояния листа графена, 2) модель - его поперечного изгиба. Показано, что модель плоского напряжённого состояния графена идентична модели плоского напряжённого состояния моментно-мембранной упругой тонкой пластинки, а модель поперечного изгиба графена - модели поперечного изгиба моментно-мембранной упругой тонкой пластинки [10-12]. На основе сравнивания соответствующих двух аналогичных моделей, определяются все шесть упругие постоянные моментной теории упругости для материала графена через физические параметры атомной структуры этого материала.

Обобщая сказанное выше, можем констатировать, что моментно-мембранные модели плоского напряжённого состояния и поперечного изгиба упругих тонких пластин (с известными упругими постоянными), в настоящее время, можно трактовать как континуальные модели для соответствующих деформаций листа графена. Понятно, что этим самым, открываются широкие возможности, на основе этих моделей, в дальнейшем, для изучения различных задач статики, динамики и устойчивости листа графена.

В данной работе приведены основная система уравнений, граничные условия и вариационный принцип типа Лагранжа для моментно-мембранной теории упругой пластинки при её поперечном изгибе и на основе этой теории рассматривается конкретная задача поперечного изгиба листа графена, с соответствующими численными результатами.

1. Основная система уравнений, граничные условия и вариационный принцип типа Лагранжа поперечной изгибной деформации упругой пластинки по моментно-мембранной теории.

Если принять ввиду уравнения и граничные условия моментно-мембранной теории упругих оболочек [10,11], то при переходе к пластинке, получим две модели для пластинки: а) система уравнений и граничные условия для плоского напряжённого состояния пластинки, б) система уравнений и граничные условия поперечного изгиба пластинки.

Рассмотрим систему уравнений и граничные условия поперечного изгиба упругой пластинки (рис.1) по моментно-мембранной теории:

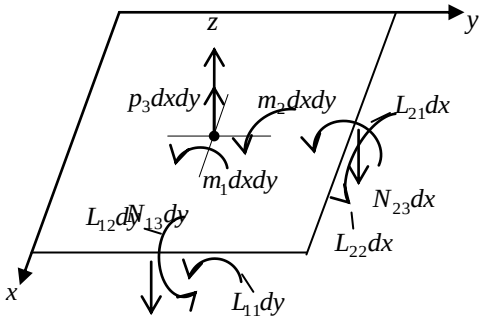


Рисунок 1 - Поперечный изгиб пластинки

Уравнения равновесия

$$\frac{\partial N_{13}}{\partial x}+\frac{\partial N_{23}}{\partial y}=-\left(p_3^+-p_3^-\right),$$
$$\frac{\partial L_{11}}{\partial x}+\frac{\partial L_{21}}{\partial y}+N_{23}=-\left(m_1^+-m_1^-\right), \qquad (1)$$
$$\frac{\partial L_{12}}{\partial x}+\frac{\partial L_{22}}{\partial y}-N_{13}=-\left(m_2^+-m_2^-\right);$$

Соотношения упругости

$$N_{13}=2G_*h\Gamma_{13},\ N_{13}=2G_*h\Gamma_{23},\ G_*=\frac{4\mu\alpha}{\mu+\alpha},$$
$$L_{11}=2h(\gamma+\varepsilon)\left[k_{11}+\frac{1}{2}\nu_m(2k_{11}+k_{22})\right],$$
$$L_{22}=2h(\gamma+\varepsilon)\left[k_{22}+\frac{1}{2}\nu_m(2k_{22}+k_{11})\right], \qquad (2)$$
$$L_{12}=2h(\gamma+\varepsilon)\left(k_{12}+\frac{1}{2}\nu_m k_{21}\right),$$
$$L_{21}=2h(\gamma+\varepsilon)\left(k_{21}+\frac{1}{2}\nu_m k_{12}\right),$$

$$\nu_m = 2\frac{\gamma-\varepsilon}{\gamma+\varepsilon};$$

Геометрические соотношения

$$\Gamma_{13} = \frac{\partial w}{\partial x} + \Omega_2,\ \Gamma_{23} = \frac{\partial w}{\partial y} - \Omega_1,$$
$$k_{11} = \frac{\partial \Omega_1}{\partial x},\ k_{22} = \frac{\partial \Omega_2}{\partial y},\ k_{12} = \frac{\partial \Omega_2}{\partial x},\ k_{21} = \frac{\partial \Omega_1}{\partial y}; \quad (3)$$

Граничные условия

$$N_{13} = N_{13}^*,\ L_{11} = L_{11}^*,\ L_{12} = L_{12}^*,\ \text{при } x = const,$$
или (4)
$$w = w^*,\ \Omega_1 = \Omega_1^*,\ \Omega_2 = \Omega_2^*,\ \text{при } x = const;$$

Здесь w – перемещение (прогиб); Ω_1, Ω_2 – свободные повороты; Γ_{13}, Γ_{23} – сдвиговые деформации; $k_{11},\ k_{22},\ k_{12},\ k_{21}$ – изгибы-кручения; N_{13}, N_{23} – перерезывающие усилия; $L_{11}, L_{22}, L_{12}, L_{21}$ – крутящие и изгибающие моменты (от моментных напряжений).

Вариационный принцип типа Лагранжа:

$$\delta U_0 = \delta A_0 \text{ или } \delta(U_0 - A_0) = 0, \quad (5)$$

где

$$U_0 = \iint_S W_0 dxdy, \quad (6)$$

$$A_0 = \iint_{(S)} \left\{ \left(q_3^+ - q_3^-\right)w + \left[\left(m_1^+ - m_1^-\right) - h\left(q_2^+ + q_2^-\right)\right]\Omega_1 + \right.$$
$$\left. + \left[\left(m_2^+ - m_2^-\right) + h\left(q_1^+ + q_1^-\right)\right]\Omega_2 \right\} dxdy + \int_{\Gamma_1'} \left(\overline{N}_{23}w + \overline{L}_{21}\Omega_1 + \overline{L}_{22}\Omega_2\right)dx - \quad (7)$$
$$- \int_{\Gamma_2'} \left(\overline{N}_{13}w + \overline{L}_{11}\Omega_1 + \overline{L}_{12}\Omega_2\right)dy,$$

$$W_0 = \frac{1}{2}\left[\frac{2Eh}{1-\nu^2} 2G_* h\left(\Gamma_{13}^2 + \Gamma_{23}^2\right) + 2h\frac{4\gamma(\beta+\gamma)}{\beta+2\gamma}\left(k_{11}^2 + k_{22}^2\right) + 2h\frac{4\gamma\beta}{\beta+2\gamma}k_{11}k_{22} + \right.$$
$$\left. + 2h(\gamma+\varepsilon)\left(k_{12}^2 + k_{21}^2\right) + 4h(\gamma-\varepsilon)k_{12}k_{21} \right]. \quad (8)$$

Здесь, W_0 – поверхностная плотность потенциальной энергии деформации пластинки; U_0 – полная потенциальная энергия пластинки; A_0 – работа внешних усилий и моментов; $(U_0 - A_0)$ – полная энергия системы; Γ_1' и Γ_2' – внешние контуры срединной плоскости пластинки, где заданы внешние усилия и моменты; (S) – область срединной плоскости пластинки. В работе [11] показывается, что полная энергия системы принимает минимальное значение.

2. Поперечный изгиб шарнирно-опёртой прямоугольной пластинки под действием распределённой нормальной нагрузки.

Сведём исходные уравнения и соотношения (1)-(3) модели изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин к разрешающим уравнениям. Подставляя

(3) в (2) и затем в уравнения равновесия (1), получим систему дифференциальных уравнений относительно функций $w(x,y)$, $\Omega_1(x,y)$, $\Omega_2(x,y)$:

$$\Delta w+\left(\frac{\partial\Omega_2}{\partial x}-\frac{\partial\Omega_1}{\partial y}\right)=-\frac{p_3}{D_*},$$

$$\Delta\Omega_1+\nu_m^*\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\Omega_1}{\partial x}+\frac{\partial\Omega_2}{\partial y}\right)+\frac{D_*}{D'}\left(\frac{\partial w}{\partial y}-\Omega_1\right)=0, \tag{9}$$

$$\Delta\Omega_2+\nu_m^*\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial\Omega_1}{\partial x}+\frac{\partial\Omega_2}{\partial y}\right)-\frac{D_*}{D'}\left(\frac{\partial w}{\partial x}+\Omega_2\right)=0.$$

где

$$D_*=2G^*h,\ D'=2h(\gamma+\varepsilon),\ \nu_m^*=2\frac{\gamma-\varepsilon}{\gamma+\varepsilon},\ \Delta(\cdot)=\frac{\partial^2(\cdot)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2(\cdot)}{\partial y^2},\ p_3=p_3^+-p_3^-. \tag{10}$$

Отметим, что при получении системы разрешающих уравнений модели изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин, была учтена формула [9,12]:

$$\beta=\frac{\gamma-\varepsilon}{\gamma+\varepsilon}2\gamma. \tag{11}$$

Легко заметить, что система уравнений модели изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин по своему виду идентична с системой уравнений изгибной деформации упругих тонких пластин типа Тимошенко [13].

Когда имеются сложные граничные условия (например, когда пластинка, в данном случае, графен, ослаблен отверстиями или имеются трещины, вырезы, включения), тогда удобно систему уравнений (9) модели изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин привести к системе из двух уравнений - к бигармоничной задаче и к уравнению Гельмгольца.

Для этой цели из двух последних уравнений системы (9) исключим комбинацию $\left(\frac{\partial\Omega_2}{\partial x}-\frac{\partial\Omega_1}{\partial y}\right)$, для чего продифференцируем второе уравнение из (9) по y, а третье по x и, полученные вычитаем, будем иметь:

$$(k\Delta-1)\left(\frac{\partial\Omega_2}{\partial x}-\frac{\partial\Omega_1}{\partial y}\right)=\Delta w, \tag{12}$$

где

$$k=\frac{D'}{D_*}. \tag{13}$$

Используя первое уравнение из системы (9), а также уравнение (12), относительно прогиба $w(x,y)$ приходим к следующему уравнению:

$$\Delta\Delta w=\frac{p_3}{D'}-\frac{1}{D_*}\Delta p_3. \tag{14}$$

Следуя работе [13], введём функции ψ и φ с помощью формул:

$$\Omega_1=-\frac{\partial\varphi}{\partial y}+\frac{\partial\psi}{\partial x},\ \Omega_2=\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{\partial\psi}{\partial y}, \tag{15}$$

где функция φ выражается через w и p_3:

$$\varphi=-w-\frac{D'}{D_*}\Delta w-\frac{D'}{D_*^2}p_3. \tag{16}$$

Два последних уравнения из (9) будут удовлетворены, если функция ψ удовлетворяет уравнению Гельмгольца:

$$\Delta\psi - \tilde{k}^2\psi = 0, \tag{17}$$

где

$$\tilde{k}^2 = \frac{D_*}{\left(1+\nu_m^*\right)D'}. \tag{18}$$

Таким образом, система разрешающих уравнений модели поперечного изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин, в данном случае, изгиба графена от своей плоскости, будет иметь вид:

$$D'\Delta\Delta w = p_3 - k\Delta p_3, \quad \Delta\psi - \tilde{k}^2\psi = 0. \tag{19}$$

Усилия и моменты будут выражаться через функции $w, \psi,$ имея ввиду формулы (2), (3) и (15), (16).

Можно показать, что если пластинка по всему внешнему контуру шарнирно-оперта, тогда функция $\psi \equiv 0$.

3. Определение упругих постоянных моментно-мембранной теории плоского напряжённого состояния и поперечной изгибной деформации пластин для материала графена.

В работе [9], после определения потенциальной энергии деформации графена, при плоском напряжённом состоянии и при поперечной изгибной деформации, эти выражения сравниваются с соответствующими выражениями моментной-мембранной континуальной теории упругих пластин, в итоге, определяются упругие постоянные моментной-мембранной континуальной теории пластин (при двух указанных деформациях) через физические параметры графена в дискретной его модели.

Таким образом, в плоском напряжённом состоянии моментно-мембранной теории упругих пластин, для упругих постоянных материала графена имеем:

$$E_* = 2Eh = 287\frac{H}{м};\ \mu_* = 2\mu h = 116\frac{H}{м};\ \alpha_* = 2\alpha h = 42\frac{H}{м};\ \nu = 0{,}24,$$
$$B_* = 2Bh = 5{,}05\cdot 10^{-10}\, H\cdot м. \tag{20}$$

В случае поперечной изгибной деформации, упругие постоянные моментно-мембранной теории пластин для материала графена имеем:

$$D_* = 2G_*h = 86\frac{H}{м}, D' = 2h\left(\gamma+\varepsilon\right) = \gamma^* + \varepsilon^* = 4{,}15\cdot 10^{-10}\, H\cdot м,$$
$$D'' = 2h\left(\gamma-\varepsilon\right) = \gamma^* - \varepsilon^* = -0{,}91\cdot 10^{-10}\, H\cdot нм, \nu_m = 2\frac{D''}{D'} = -0{,}41, \nu = 0. \tag{21}$$

4. Пример расчёта поперечного изгиба листа графена.

Рассмотрим пример поперечного изгиба листа графена, когда лист занимает область прямоугольника: $0 \le x \le a_1,\ 0 \le y \le a_2$. Будем считать, что контур графена шарнирно-опёрт. Для граничных условий имеем:

$$x = 0, a_1: \quad w = 0,\ L_{12} = 0,\ \Omega_1 = 0;$$
$$y = 0, a_2: \quad w = 0,\ L_{21} = 0,\ \Omega_2 = 0. \tag{22}$$

Рассмотрим загружение графена нагрузкой вида:

$$p_3\left(x,y\right) = p_0 \sin\frac{\pi x}{a_1}\sin\frac{\pi y}{a_2}. \tag{23}$$

Решение системы уравнений (9) зададим в виде:

$$w(x,y)=w_0\sin\frac{\pi x}{a_1}\cdot\sin\frac{\pi y}{a_2},\ \Omega_1=\Omega_{10}\sin\frac{\pi x}{a_1}\cdot\cos\frac{\pi y}{a_2},\ \Omega_2=\Omega_{20}\cos\frac{\pi x}{a_1}\cdot\sin\frac{\pi y}{a_2}. \quad (24)$$

Здесь множители $w_0,\Omega_{10},\Omega_{20}$ – подлежат к определению. Отметим, что при помощи (24) будут удовлетворяться поставленные граничные условия (22).

Для определения w_0,Ω_{10} и Ω_{20} следует (24) подставить в систему уравнений (9), в результате для определения указанных множителей приходим к решению алгебраической линейной неоднородной системы. Если $p_0=10^6\frac{H}{м^2},\ a_1=a_2=20нм,$ тогда для максимального прогиба графена получим:

$$w_0=\frac{p_0{a_1}^2}{2\pi^2\tilde{D}'}\left(1+\frac{\tilde{D}'}{D_*}\right)=1{,}17нм,$$

в этой формуле $\tilde{D}'=\frac{D'}{{a_1}^2}\cdot 2\pi^2$.

5. Заключение. Мембранная модель соответствует деформации графена. Т. к. на атомном уровне, между атомами графена действуют силы нецентрального характера и, одновременно действуют моменты (иначе, одноатомный слой графена, не мог сопротивлятся к поперечным изгибным деформациям), следовательно, указанная мембранная модель, могла быть только моментно-мембранная модель.

В работе приведена модель поперечной изгибной деформации листа графена, как моментно-мембранная континуальная модель поперечной изгибной деформации упругой пластинки. Приведены значения упругих постоянных этой модели для материала графена. Рассматривается континуальная задача поперечного изгиба листа графена на основе указанной континуальной модели поперечного изгиба упругой пластинки, приведены численные результаты этого расчёта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21T-2C093.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая мезомеханика и компьютерное моделирование материалов: В 2-х т. / Под ред. В.Е. Панина. Новосибирск: Наука, 1995.
2. Панин В.Е. Основы физической мезомеханики // Физическая мезомеханика. 1998. Т.1. №1. С. 5-22.
3. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Егорушкин В.Е. Основы физической мезомеханики структурно-неоднородных сред // Изв. РАН. МТТ. 2010. № 4. С. 8-29.
4. Кривцов А.М. Деформирование и разрушение твёрдых тел с микроструктурой. М.: Физматлит. 2007. 304с.
5. Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Получение макроскопических соотношений упругости сложных кристаллических решёток с учётом моментных взаимодействий на микроуровне // Прикладная математика и механика. 2007. Т. 71. Вып. 4. С. 595-615.
6. Беринский И.Е., Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Применение моментного взаимодействия к построению устойчивой модели кристаллической решётки графена // Известия РАН. Механика твёрдого тела. 2007. №5. С. 6-16.
7. Кузькин В.А., Кривцов А.М. Описание механических свойств графена с использованием частиц с вращательными степенями свободы //Доклады академии наук России. 2011. Т. 440. №4. С.476-479.
8. Современные проблемы механики. Механические свойства ковалентных кристаллов / Беринский И.Е. [и др.]; под общ. ред. Кривцова А.М., Лобода О.С. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2014. 160 с.

9. Саркисян С.О. Стержневая и континуально-моментная модели для деформаций двумерных наноматериалов //Физическая мезомеханика. 2022. Т. 25. № 2.

10. Саркисян С.О. Модель тонких оболочек в моментной теории упругости с деформационной концепцией «сдвиг плюс поворот» // Физическая мезомеханика 2020. Т. 23. №4. С.13-19.

11. Саркисян С.О. Вариационные принципы моментно-мембранной теории оболочек // Вестник Московск. ун-та. Серия 1. Математика. Механика. 2022. №1. С. 38-47.

12. Sargsyan S. H. Moment-Membrane model of a plate as a continual model of graphene deformations and a finite element method for its calculation// AIP Conference Proceedings 2448, Krasnoyarsk, Russia, 020020 (2021) https://doi.org/10.1063/5. 0073269. P.020020.

13. Пелех Б.Л. Теория оболочек с конечной сдвиговой жесткостью. Киев: Наукого-думка. 1987. 278 с.

Глава 9 СТРУКТУРА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ЖАРОПРОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ МОЛИБДЕНА, НИОБИЯ И НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ

Коржов В.П.[1], Кийко В.М.[1], Петков В.П.[2]
[1]Институт физики твёрдого тела РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация
[2]Институт металлургии, оборудования и технологий с Центром гидро- и аэродинамики БАН, г. Варна, Болгария

1. Введение

В обзоре представлены результаты, полученные в российско-болгарском научно-исследовательском проекте. Фундаментальная задача, на решение которой был направлен проект, заключалась в разработке:

– твердофазного получения слоистых жаропрочных композитов из многокомпонентных Nb- и Mo-сплавов, упрочненных интерметаллидами с кремнием и бором,

– электрохимического осаждения жаростойких покрытий из хрома с нано-алмазными частицами и

– золь-гельной технологии нанесения покрытий из ZrO_2 с Y_2O_3.

Надёжным методом изготовления изделий, в частности турбинных лопаток из жаропрочных никелевых сплавов, является прецизионное литьё по выплавляемым моделям. Но его нельзя использовать для выплавки Nb- и Mo-сплавов, так как для них нужны инертные по отношению к расплаву и огнеупорные керамические материалы для тиглей. Поэтому для композитов из ниобиевых и молибденовых сплавов с направленной многослойной структурой мы использовали твердофазную технологию, для которой нет проблем совместимости расплава с тиглем.

Повышение жаростойкости материалов достигается различными средствами. К традиционным и как бы не «самым модным путям» мы относим легирование сплавов элементами, обладающими способностью образовывать при окислении устойчивые защитные барьеры. Наиболее распространенным типом таких высокотемпературных защитных покрытий являются силицидные покрытия.

Они применяются и их массово продолжают разрабатывать для защиты Nb- [1–9] и Mo-сплавов [10–15]. Причем, многие силицидные соединения, применяемые в покрытиях, это соединения, близкие по составу содержащимся в подложке, то есть в самом защищаемом материале на основе ниобия [1–5] или молибдена [11–15]. Например, в работе [2] применено покрытие ортосиликатом иттрия Y_2SiO_5 ниобиевого сплава Nb/Nb_5Si_3 для работы в условиях водяного пара. В работе [3] слои дисилицидов ниобия и молибдена наносятся на Nb-сплав, содержащий молибден. В работах [4, 5] описываются покрытия $Nb_4Fe_4Si_7$ и $(TiNbXCr)_7Si_6$ (X = Fe, Cr, Ni), предназначенные для Nb-силицидного композита. В работе [15] покрытие Mo–W–Si наносится на Mo–W сплав, которое, кроме защиты от окисления, повышает ещё и его трибологические характеристики.

К «нетрадиционным» мы относим работы [16, 17] по жаростойкости композитов с оксидными волокнами и молибденовой матрицей. Увеличение жаростойкости здесь достигается использованием в качестве армирующих волокна, содержащие иттрий. Иттрий, взаимодействуя с матрицей в процессе получения волокнистого композита методом внутренней кристаллизации [18], образует соединения с молибденом, уменьшающие газовую коррозию.

Предлагаемая работа относится к варианту *нанесения жаростойких покрытий.*

Авторами этой статьи разрабатываются серии слоистых композитов на основе ниобия и молибдена [19–23]. Особенность работы заключается в получении слоистых композитов твердофазным методом и технологических схемах покрытий на них. Прочность, трещиностойкость и сопротивление ползучести этих композитов находятся на уровне современных требований к конструкционным материалам, работающим в

широком диапазоне температур [24, 25]. Однако эти композитные материалы нуждаются в повышении жаростойкости.

Представляемые слоистые композиты изготавливались твердофазным методом с использованием диффузионной сварки под давлением пакетов из ниобиевых или молибденовых фольг, чередовавшихся с алюминиевыми фольгами. В результате получались слоистые структуры из интерметаллических соединений металлов с алюминием и металлических слоёв, обеспечивающих композиту необходимый баланс механических свойств. Можно надеяться, что повышение жаростойкости этих материалов с помощью покрытий откроет им широкое практическое применение.

На образцы полученных слоистых композитов наносились жаростойкие покрытия двух видов: оксидные – с использованием золь-геля ZrO_2, легированного Y_2O_3, и – на основе хрома с алмазными нано частицами путем электрохимического осаждения.

Выбор покрытий из тугоплавких оксидов ZrO_2 и Y_2O_3 обусловлен ещё тем, что они способны вывести композит на максимально высокие рабочие температуры. А хромовые покрытия известны своей надежностью и к тому же введение в них алмазных наночастиц создаёт повышенную живучесть покрытия и повышает его рабочую температуру.

В целом же, цель разработки диктуется созданием слоистых конструкционных композитных материалов на основе ниобия и молибдена с покрытиями, которые должны будут повысить жаростойкость не только представленных в работе, но и более широкого круга материалов.

2. Твердофазное получение жаропрочных слоистых композитов из Nb-сплавов

Жаропрочные композиты из Nb-сплавов в виде пластин толщиной ~4,5 мм получали сваркой многослойных пакетов, состоящих из U-образных Nb-элементов в количестве 30 шт. (рис. 1) с покрытиями из многокомпонентной порошковой смеси заданного состава. Порошковую смесь наносили на одну внутреннюю и одну наружную поверхности U-элементов, из которых собирался пакет, как показано на рисунке. Структуры поперечных сечений двух таких композитов, отличавшихся временем диффузионной сварки при 1400°C и составом порошковой смеси показаны на рис. 2.

Пятичасовое спекание порошковой смеси на основе титана 51Ti–20Mo–11Si–11ZrH_2–4Cr–1,5Al–1,5 масс. % B (см. рис. 2, *а*), находившейся между (Nb)-слоями, прошло в достаточно полной мере, о чём можно судить по отсутствию пор в образовавшемся после сварки слое.

Локальный рентгеноспектральный анализа показал, что в (Nb)-слое в большом количестве присутствовали титан и углерод. Ближе к середине (Nb)-слоя их содержание достигало соответственно 20 и 14 ат. %. Углерод проникал в покрытие из CO-атмосферы в камере диффузионной сварки с нагревателем из высокопрочного графита.

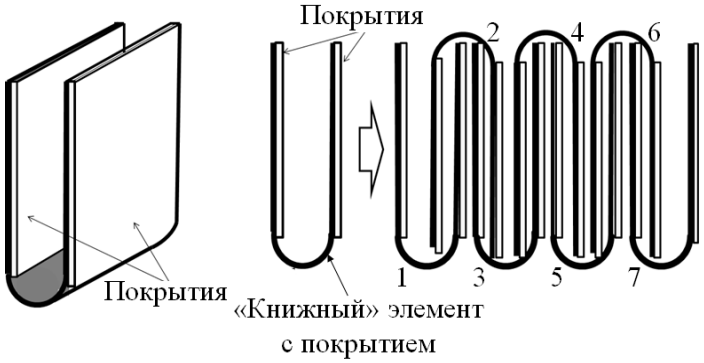
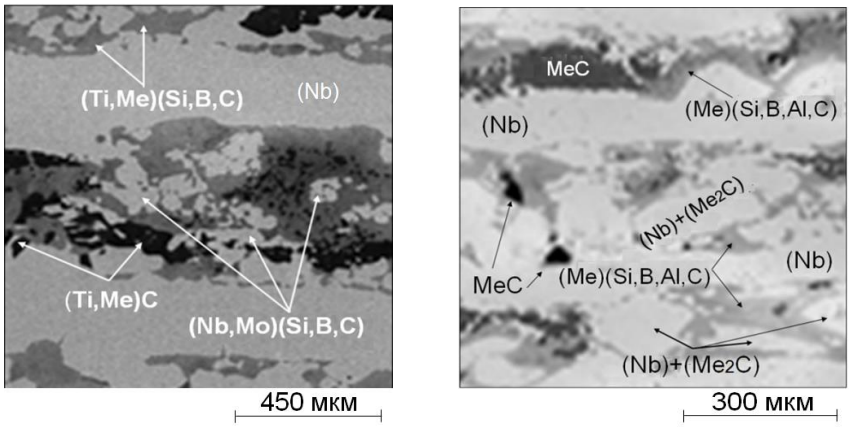


Рисунок 1 - Схема сборки пакетов из семи Nb-элементов с односторонним покрытием из многокомпонентного сплава на основе титана или ниобия.
Рисунок – демонстрационный и показывается не впервые

В слоях суспензионных покрытий после сварки, обнаружено три фазы: монокарбид на Ti-основе (Ti,Me)C = $(Ti,Me)_{1,03}C_{0,97}$ черного цвета (**1**), соединение (Ti,Me)(Si,B,C), идентифицированное как карбидо-боро-силицид титана с составом $(Ti_{0,58}Me_{0,47})_{1,05}(Si_{0,55}B_{0,20}C_{0,25})_{0,95}$, где Me – Zr, Nb, Al, Mo и Cr (**2**), и соединение (Nb,Mo)(Si,B,C) с большим содержанием тяжёлых ниобия и молибдена, потому и представлявших структурные образования светлого фона (**3**).



а *б*

Рисунок 2 - Микроструктура поперечных сечений двух композитов Nb/(Si–B) после диффузионной сварки при 1400°C в течение 5 (*а*) и 10 *ч* (*б*) при ~15*МПа*

Второй композит, в отличие от 1-го, имел покрытие на Nb-основе, и его диффузионная сварка при 1400°C длилась в течение 10 *ч* (см. рис. 2, *б*).

Вследствие твердофазной диффузии (Nb)-фольги в паре со слоями порошковой смеси преобразовались в сплав ниобия с 25–30 ат. % Ti, 2–4 ат. % Mo, Cr и Al, 1–1,5 ат. % Si и по ~0,1 ат. % C и бора.

После спекания смеси порошков и диффузионного взаимодействия порошков с Nb-фольгами в спеченном из порошков слое обнаруживались такие упрочняющие фазы: как карбид MeC = (Ti,Me)C, в котором основным карбидообразующим металлом был титан, потому его карбид и представлен включениями тёмного цвета (1), сложное соединение (Me)(Si,B,Al,C) = (Nb,Me)(Si,B,Al,C) (2) и 2-фазное структурное образование (Nb) + Me_2C = (Nb) + $(Nb,Me)_2C$ (3).

Многослойные композиты испытывали на прочность при 3-точечном изгибе. Образцы для испытаний вырезали вдоль длины многослойных пластин, совпадавшей с направлением прокатки Nb-фольг. Нагрузка прикладывалась перпендикулярна поверхности композита. Прочность: 430–590 и 130–290 *МПа* соответственно при комнатной температуре и 1400°C.

Достаточно высокий уровень прочности при высокой температуре наблюдался при относительно невысоких её значениях при комнатной температуре. Трещиностойкая составляющая в композитах занимала ~65% их объема. На карбидную фазу приходилось ~15%, на интерметаллическую ~16% общего объема композита.

Результаты показали, что по твердофазной технологии можно получать многослойные жаропрочные композиты из многокомпонентных сплавов на основе тугоплавких ниобия и молибдена с высокими механическими свойствами при комнатной и температурах ~1400°C.

Повышение высокотемпературной прочности можно ожидать, если увеличить в композитах объёмную долю упрочняющих фаз без заметного уменьшения их трещиностойкости.

Другое направление повышения высокотемпературной прочности, которым мы располагаем, возможно за счёт армирования упрочняющего слоя оксидными волокнами.

3. Композиты с жаростойкими покрытиями

В настоящее время композиты из многокомпонентных Nb- и Mo-сплавов находятся в стадии испытаний, то для нанесения жаростойких покрытий использовали обычные для нас многослойные композиты Nb/Al, (Nb–30Ti)/Al и (Nb–0,1C/Al в виде пластин 2×5 *см*^{2} толщиной 2–3 *мм* из Nb-фольг и его сплавов с 30% титана и 0,1% углерода и многослойные композиты Mo/Al и (Nb–30Ti)/Al в виде стержней сечением 5×5 *мм*^{2} и длиной 50–55 *мм*.

Композиты получали по твердофазной технологии с помощью диффузионной сварки под давлением. Исходными «заготовками» были многослойные пакеты, состоящие из фольг ниобия, его сплавов и молибдена, чередовавшихся с Al-фольгами. Стержни вырезали из многослойных пластин Nb-30Ti/Al и Mo/Al толщиной 5 мм.

На рис. 3 представлены поверхности многослойных композитов Nb/Al и Nb-0,1C/Al ещё без покрытия, полученные соответственно из Nb-фольг и фольг сплава Nb–0,1%C, чередовавшихся с Al-фольгами.

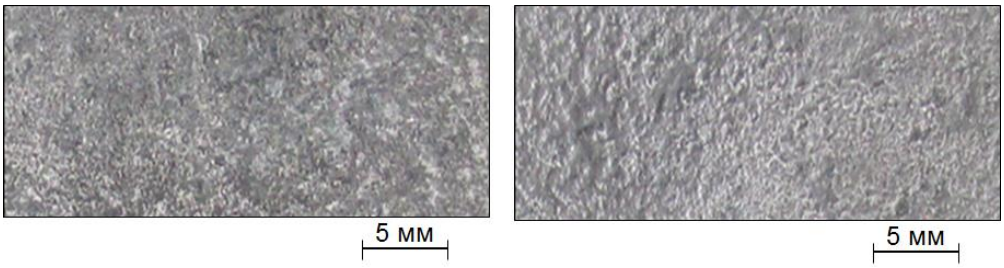


Рисунок 3 - Макроструктуры поверхности композитов Nb/Al (*а*) и Nb–0,1C/Al (*б*) после сварки при 1300°C в течение 30 *мин* под давлением ~1 *МПа*

Характерная многослойная структура таких композитов показана на рис. 4 и 5. После диффузионной сварки при 1300°C в течение всего лишь 15 *мин* под давлением 8,5 *МПа* на месте Al-прослоек формировались слои из соединений Me_3Al и Me_2Al, упрочнявшие композит. Небольшое увеличение времени сварки приводило к образованию однофазных слоёв соединения Me_3Al, где Me = Nb, Ti.

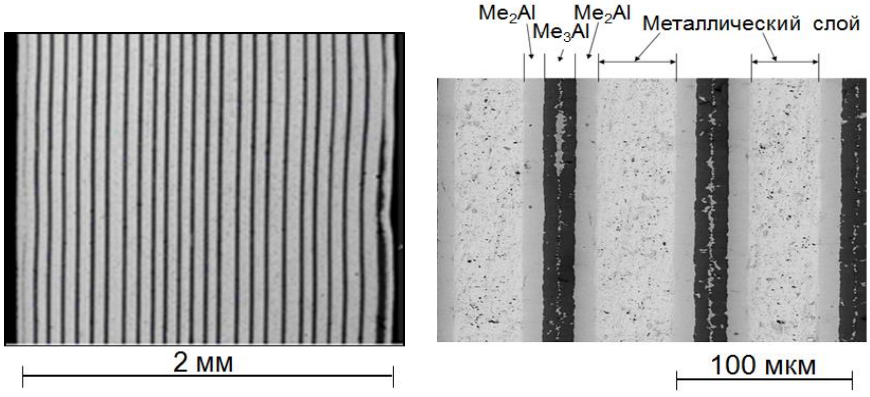


Рисунок 4 - Характерная многослойная структура плоских композитов при малом увеличении

Рисунок 5 - Микроструктура, характерная для композитов с многослойной структурой после диффузионной сварки. Здесь представлена структура композита со сплавом Nb–30%Ti: Me – Nb и Ti

«Металлический слой» (см. рис. 5) – это твёрдый раствор алюминия в ниобии или молибдене. Анализ показал, что при сварке алюминий лишь в небольшой степени растворялся в ниобии, Nb-сплавах или молибдене.

4. Две технологии нанесения покрытий

Для нанесения защитных покрытий использовали два метода: золь-гель технологию и электрохимический метод.

4.1. Золь-гельная технология применялась для тонких покрытий из ZrO_2, легированного Y_2O_3. Процесс нанесения включал: синтез стабильного Zr-золя (1), смешение циркониевого золя с растворами добавок и органических связующих (2), нанесение защитного слоя на образец с использованием центрифуги (4), сушку (5) и прокаливание покрытия (6).

Синтез Zr-золя. Золь приготавливали из оксалата циркония: 0,1 М $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Alfa Azeri) растворяли в 31 *мл* абсолютизированного спирта и тщательно гомогенизировали, используя магнитную мешалку, при комнатной температуре в течение 30 *мин*. По мере протекания гидролизного процесса в смесь по каплям (0,8 *мл*) добавляли азотную кислоту. Процесс продолжался, пока раствор не становился прозрачным. Для стабилизации в раствор добавляли 0,3 *мл* ацетилацетона.

Нанесение покрытий. Композитный многослойный образец сначала подвергался лёгкой механической обработке и обезжириванию поверхности в спиртовом растворе. Затем с использованием центрифуги Spin Coater Ocilla L2001A3 на его поверхность за три этапа наносили 5 слоёв золь-геля. Параметры нанесения покрытий: скорость вращения 1300 *об/мин*, время пребывания в золе – 30 *с*. Нанесенные слои высушивали при 120°C. Далее следовал контролируемый подъем температуры до 350°C и выдержка в течение 10 *ч*.

4.2. Cr-покрытие с нано-алмазами. Электрохимический метод Cr-покрытия с нано-алмазными частицами использовали для нанесения покрытий на композитные многослойные стержни квадратного сечения длиной ~50 *мм* 2-х видов: Mo-слоёв и слоёв интерметаллического соединения Mo_3Al (1), слоёв сплава Nb-30%Ti и интерметаллического соединения $(Nb,Ti)_3Al$ (2). Для подсоединения к катоду в одном из торцов стержня сверлили отверстие диаметром ~2 *мм*. Анодом был специальный сплав свинца.

Стержни сначала шлифовали для устранения неровностей, затем обезжиривали в органическом растворителе, обрабатывали специальным кислотно-щелочным раствором, подвешивали к катоду и погружали в электролит для хромирования.

Предварительная химическая обработка была необходима, чтобы сформировалось прочное, плотное и ровное Cr-покрытие. Для травления Mo/Al-стержней использовали 30%-раствор H_2O_2 со специальной кислотно-щелочной добавкой. Для травления стержней из сплава Nb–30Ti/Al использовали смесь кислот HNO_3, HF и H_3PO_4 и тоже со спец добавкой.

Для нанесения покрытия использовали стандартный Cr-электролит, поддерживая соотношение хромового ангидрида и серной кислоты 100:1. Химический состав электролита: CrO_3 – 250 *г/л* и H_2SO_4 – 2,5 *г/л*. Электрохимические параметры процесса таковы: плотность тока – 45–55 *А/дм*^{2}, время – 45–55 *мин*, температура электролита – 50–55°C.

Готовили два электролита. Первый из них – это описанный выше стандартный электролит хрома. Второй электролит содержал нано алмазные частицы, полученные детонационным синтезом. Электролит находился в виде водной суспензии с концентрацией нано-частиц, равной 10%. После активации в ультразвуковой ванне суспензию добавляли в стандартный электролит для хромирования. Композитные стержни подвешивали на катод и проводили электрохимическое осаждение металлического хрома. Электрохимические параметры осаждения уже приводились выше.

5. Микроструктура поверхности композитов после процедуры нанесения покрытий

Перед нанесением покрытий поверхности композитов подвергались «лёгкой» механической обработке. Однако, уже этого было достаточно, чтобы обнажился нижележащий слой, образовавшийся при диффузионной сварке многослойного пакета.

5.1. Электрохимические покрытия на композитах Nb/Al

● Результаты электронно-микроскопического исследования Nb/Al-композита представлены на рис. 6 и 7. На первом из них слева показан весь композит – так он выглядит в колоне микроскопа. Его покрытие лишь с первого взгляда смотрится

сплошным, если не считать большого числа мелких тёмных пятен, которые при исследовании поверхности и оказались её участками без покрытия.

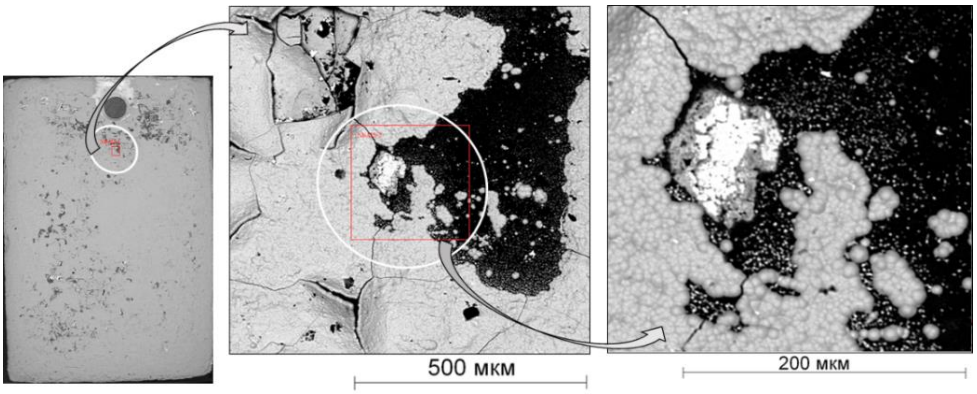
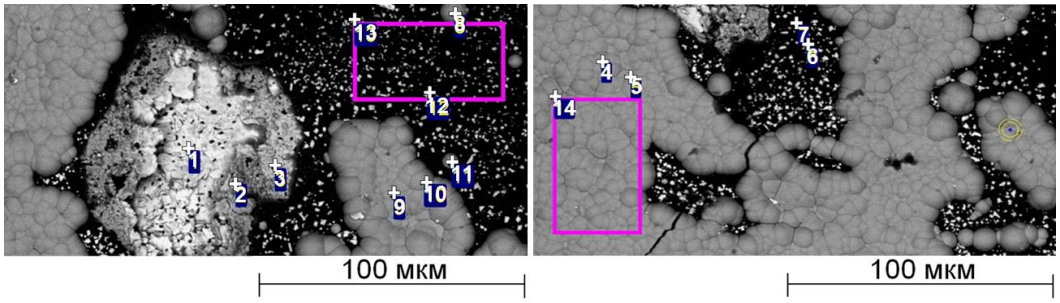


Рисунок 6 - Микроструктура покрытия на поверхности Nb/Al-композита при 2-х увеличениях. Слева – вид поверхности композита в колоне микроскопа

Исследования поверхности показали, что на ней имеются светлые области из массивных плоских образований зернистого строения и темные поля с ультра-мелкими светлыми включениями. На левом рисунке видно, что светлая область – это есть покрытие в виде массивных «пластов», разделённых, видимо, плохо прилегавшими к поверхности границами.



а *б*

Рисунок 7 - Рентгеновский спектральный анализ поверхности композита с покрытием

Локальный рентгеновский спектральный (РС) анализ поверхности композита выделил три типа структурных объектов (см. рис. 7):

– покрытие из зёрен серого цвета и его фрагменты в виде отдельных зёрен на 94–98 ат. % состоявших из хрома (точки анализа 4, 8–11 и 14);

– области темного цвета из окиси алюминия с редкими вкраплениями серого цвета (точки 6 и 7, 12 и 13), содержащие от 14 до 34 ат. % Al и от 56 до 67 ат. % O_2, а также Ag (?) в количестве десятых долей процента;

– светлое (точка 1) структурное образование, объекты серого цвета (2 и 3) и точечные светлые включения (5), «разбросанные» по Cr-слою, содержали ниобий в количестве от 11 до 47 ат. %, хром – от 19 до 56 ат. %, алюминий – от 4,5 до 26 ат. % и кислород.

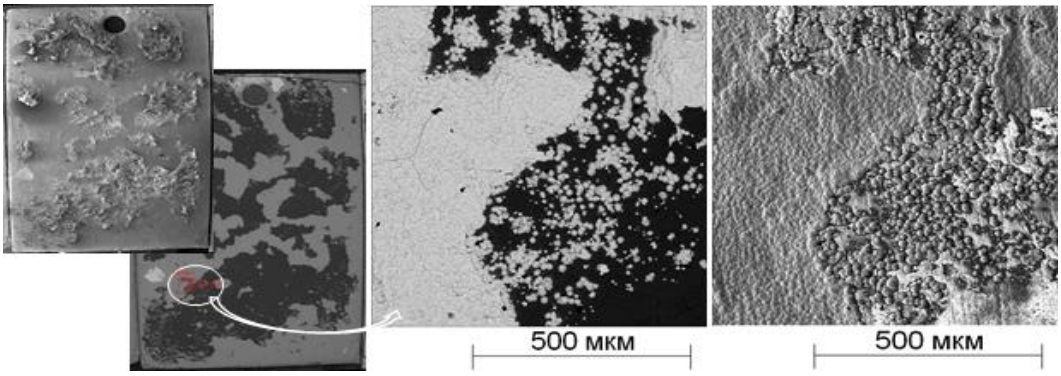
РС-анализ показал, что более 70% поверхности композита занимали светлые области Cr-содержащего покрытия. Остальная площадь композита приходилась на «островковые» участки тёмного цвета из окиси алюминия и редко встречавшиеся участки, в которых обнаруживался ниобий.

Проявление окиси алюминия было следствие технологического Al_2O_3-слоя, который наносили на ленту из термически расширенного графита перед диффузионной сваркой Nb/Al-многослойных пакетов.

● Второй Nb/Al-композит был аналогичной конструкции с таким же Cr-нано-алмазным покрытием, что и 1-й композит. Результаты анализа его поверхности представлены на рис. 8–10.

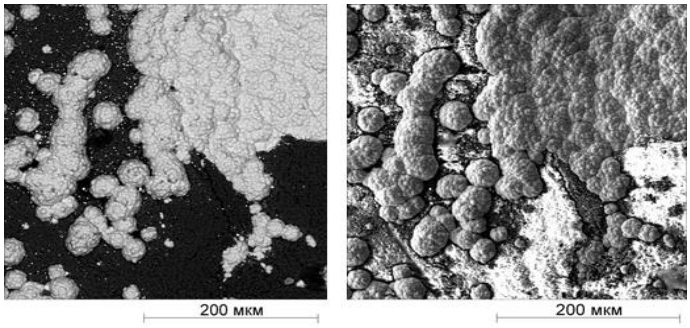
На рис. 8 слева показана поверхность композита с покрытием во вторичных и отраженных электронах. Первая из них показывает рельеф поверхности, вторая – фазовое состояние его поверхности.

Микрофотографии на рис. 9, представленные в двух режимах съёмки, дают представление о структуре покрытия, которое в отражённых электронах смотрится массивом из конгломератов зернистого строения на тёмном поле, по которому «разбросаны» структурно-родственные массиву светлые «острова» зернистого строения.



а *б* *в*

Рисунок 8 - Две фотографии (*а*) – поверхность композита в отражённых (справа) и вторичных (слева) электронах в колоне микроскопа и микроструктура поверхности Nb/Al-композита в отражённых (*б*) и вторичных (*в*) электронах



а *б*

Рисунок 9 - Микроструктура покрытия на поверхности Nb/Al-композита в отражённых (*а*) и вторичных (*б*) электронах

На рис. 10 показаны фрагменты покрытия, сопровождающие локальный рентгеноспектральный анализ, который показал, что ни в одном спектре не обнаружен металл подложки – ниобий. Светлый слой зернистого строения – это защитное покрытие, а темное поле – поверхность композита Al_2O_3 без покрытия.

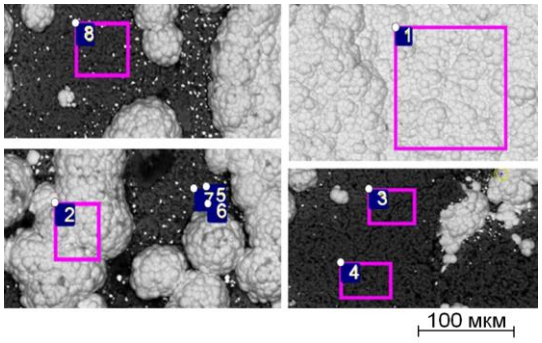


Рисунок 10 - Микроструктурные фрагменты в сопровождение локальному РС-анализу поверхности Nb/Al-композита с Cr-нано-алмазным покрытием

Результаты спектрального анализа поверхности композита сводятся к такому результату, ат. %:

– конгломератное покрытие, малые и большие «островковые» образования зернистого строения (анализ по □1 и 2) – 93.5 Cr, 0.3 Al, 0.2 Ag и 5.8 O_2;

– тёмный слой (анализа 3, 4, 7 и 8) – 0.4 Cr, 38.7 Al, 0.1 Ag и 60.7 O_2;

– анализ в точках 5 и 6 – 5.4 Cr, 9.2 Al, 12.0 Ag (!) и 62.3 O_2.

Общая оценка Cr-покрытий на Nb/Al-композитах в том, что они не содержат в себе даже следов металла подложки – ниобия.

5.2. Попытка нанесения золь-гель покрытия из (ZrO_2 + Y_2O_3) на поверхность многослойного Nb/Al-композита

Следующий Nb/Al-композит предназначался для золь-гель покрытия из смеси оксидов ZrO_2 + Y_2O_3, с выдержкой в растворе при 350°C. На фотографии (рис. 11), сделанной после «нанесения покрытия», видна явно многофазная поверхность композита.

Рисунок 11 - Поверхность Nb/Al-композита после нанесения покрытия

Электронно-микроскопическое изображение этой же поверхности композита представлено на рис. 12. Два первых композита и этот композит отличались способом нанесения покрытий. Как у первых композитов, на поверхности этого композита мы видим такое же тёмное поле с составом из двух элементов: 59,2 ат. % кислорода и 40,5 ат. % алюминия – Al_2O_3.

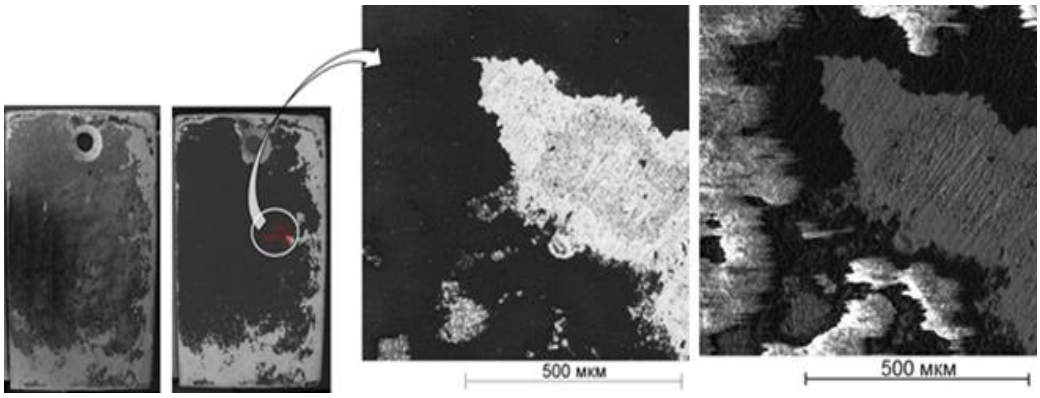


Рисунок 12 - Микроструктура золь-гель покрытия на поверхности Nb/Al-композита в отражённых (*а*) и вторичных (*б*) электронах. Слева – поверхность композита в отражённых (справа) и вторичных (слева) электронах в колоне микроскопа

Но в светлой области (точки локального РС-анализа 1, 2 и 3), в отличие от первых двух композитов, определяются ниобий в количестве 67,5 ат. %, остальное – алюминий и кислород (рис. 13). Алюминий и ниобий в этих спектрах – это слой соединения Nb_3Al, образовавшийся в процессе диффузионной сварки пакета и местами обнажившийся при подготовке поверхности композита «под покрытие».

В спектрах РС-анализа не обнаружены даже «следы» основного элемента покрытия – циркония. Поэтому приходится констатировать, что искомое покрытие на поверхности этого композита полностью отсутствует.

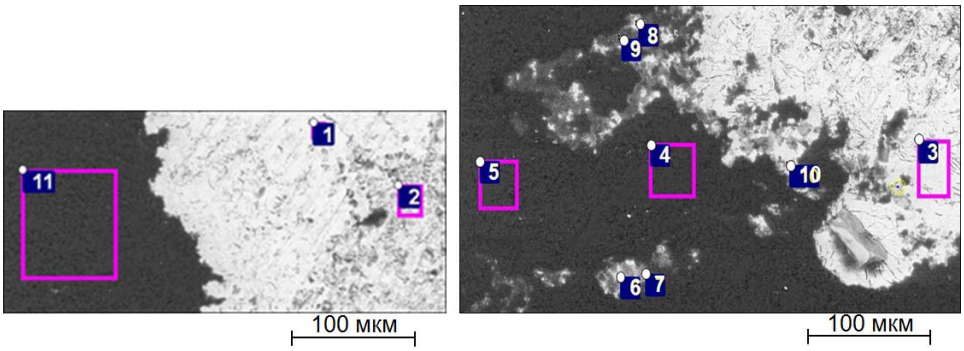


Рисунок 13 - Электронно-микроскопические фрагменты поверхности композита «в помощь» к локальному РС-анализу

6. Структура защитного покрытия на композитных стержнях

Кроме композитов плоской конфигурации защитные покрытия наносили и на многослойные композиты Mo/Al и Nb30Ti/Al стержневой конфигурации квадратного сечения ~5×5 *мм*^{2} и длиной 50–60 *мм* с молибденом и сплавом Nb–30 %Ti. От плоских композитов они отличались тем, что имели две пары равно значимых ортогональных плоскостей (или граней), но с существенно различавшимися структурами. Одна их пара имела структуру поверхности Mo-фольги (или сплава Nb–30Ti), другая пара граней – многослойную структуру из перемежающихся металлических и интерметаллических слоёв.

Электрохимическое Cr-содержащее покрытие с алмазными нано частицами наносилось сразу на все поверхности стержней (рис. 14).

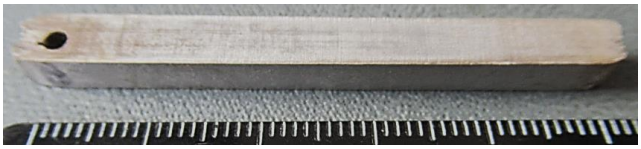


Рисунок 14 - Mo/Al-стержень с хром-нано алмазными покрытиями всех граней

Стержни вырезали из пластин толщиной ~5 *мм*, имеющих после диффузионной сварки многослойную структуру из слоёв Mo и соединения Mo_3Al. Наружными фольгами пластин были Mo-фольги.

На рис. 15 показана поверхность стержня, приходящейся на Mo-фольгу (это – средний рисунок), с нанесенным защитным покрытием из хрома с нано алмазными частицами. При большом увеличении видно, что структура покрытия состоит из равноосных зёрен средним размером ~20 *мкм*. Видно, что на поверхности присутствуют и более легкие, чем металл покрытия, включения размером от нескольких до 10–15 *мкм*. От покрытия они отличались тем, что кроме хрома, содержали в своём составе лёгкие элементы – алюминий и кремний.

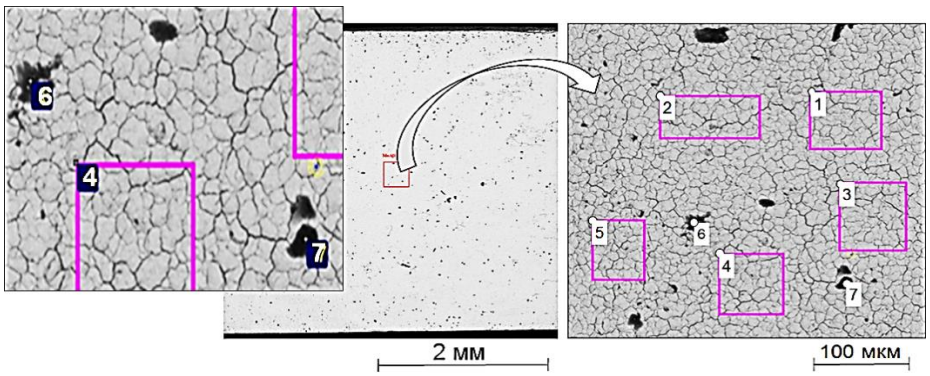


Рисунок 15 - Микроструктура Cr–нано алмазных покрытия на Mo-гранях Mo/Al-композита: 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7– объекты локального РС-анализа

Рентгеновский спектральный анализ показал такой результат. Состав самого покрытия: 97.2 Cr и 2.2 ат. % O_2. Тёмные включения: 25.8–68.3 Cr, 3.6–4.5 Al, 2.6–7.4 Si и 14.4–45.1 ат. % O_2. Молибден, как металл подложки, не обнаружен ни в одном спектре на уровне сотых долей процента!

И, наконец, на рис. 16 показана структура одной из граней композитного стержня, которые ортогональны поверхности на рис. 15.

Структуры граней приведены в одинаковых масштабах, чтобы было видно их существенное отличие. Новая грань представлена тонкими Mo-слоями и ещё более тонкими слоями соединения Mo_3Al (см. правый рис. 16). Более тонкими – от того, что толщина Al-фольг, из которых образуется интерметаллическое соединение в стержне была всего 9 *мкм*.

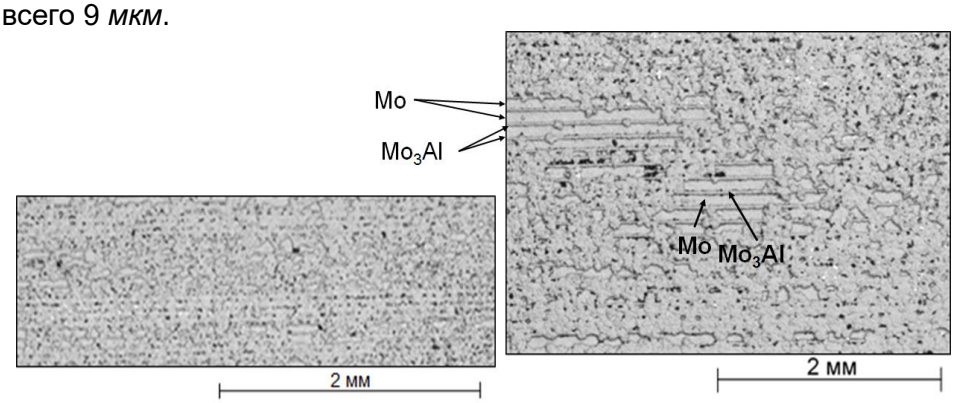


Рисунок 16 - Макроструктура поверхности композитного стержня Mo/Al, ортогональной плоской его поверхности

Микроструктура покрытия при большом увеличении показана на рис. 17. Вероятно, что покрытие на слоистой поверхности стержня осталось незавершенным потому, что видны его фрагменты со светлыми точечными «вкраплениями», состоящими на 60% из молибдена. Кроме них, хорошо просматриваются даже покрытия, лежащие на торцах интерметаллических слоёв (см., например, точку анализа 9).

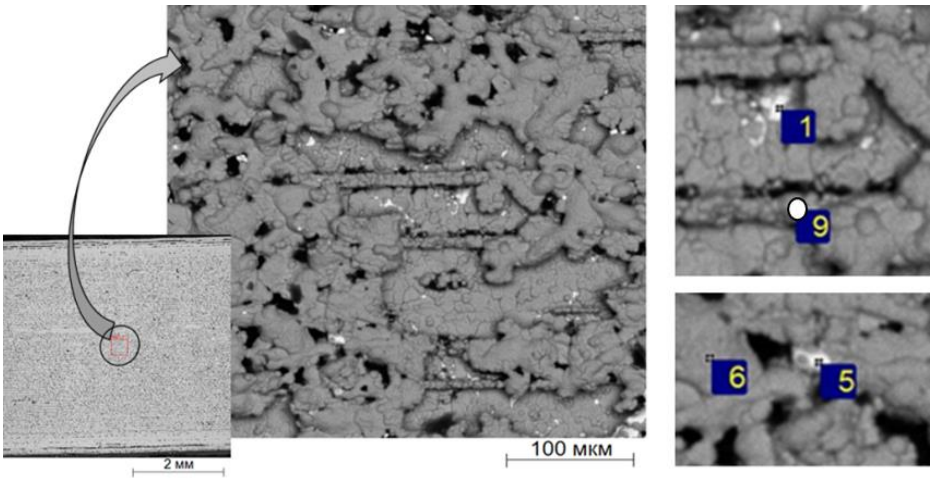


Рисунок 17 - Микроструктура стержня Mo/Al с покрытием на поверхности, ортогональной поверхности на рис. 15: 1, 5, 6 и 9 – точки РС-анализа

Числовые результаты локального РС-анализа таковы (см. рис. 17):

– светлые точечные образования 1 и 5 на 61 ат. % состояли из молибдена, остальное– хром, алюминий и кислород;

– но средние концентрации выявленных элементов по четырём спектрам анализа такие: 98.3 Cr, 1.6 O_2, 0.07 Mo и 0.03 ат. % Al.

7. Испытания композитов на жаростойкость

В заключение представим результаты испытаний композитных стержней на жаростойкость. Испытания проводили в «спокойной» воздушной атмосфере печи с нагревателями из (Fe–Cr–Al)-сплава.

Удельную характеристику жаростойкости *q* рассчитывали после каждого опыта по формуле $q = (m_1 - m_2)/S$, где: m_1 и m_2 – массы композита с покрытием соответственно после и до выдержки, определявшиеся взвешиванием на точных весах, S – площадь поверхности образца до испытаний. Следует отметить, что жаростойкость определялась, используя один композит, при нараставшем времени выдержки. Одна точка соответствовала одному циклу нагрев-охлаждение.

Напомним, что Mo/Al-стержень имел слоистую структуру из молибдена и соединения Mo_3Al. Результаты испытаний на жаростойкость в сравнении с жаростойкостью Mo-пластины без покрытия представлены на рис. 18. Так как взаимодействие молибдена с воздушной атмосферой печи происходило с образованием летучих соединений, то окалина удалялась при испытаниях самопроизвольно. При 800°C Mo/Al-композит с покрытием простоял весь отведенный ему период времени, не деградируя и не изменяя своего веса. Помещавшаяся для сравнения Mo-пластина без покрытия, деградировала в течение 60 мин.

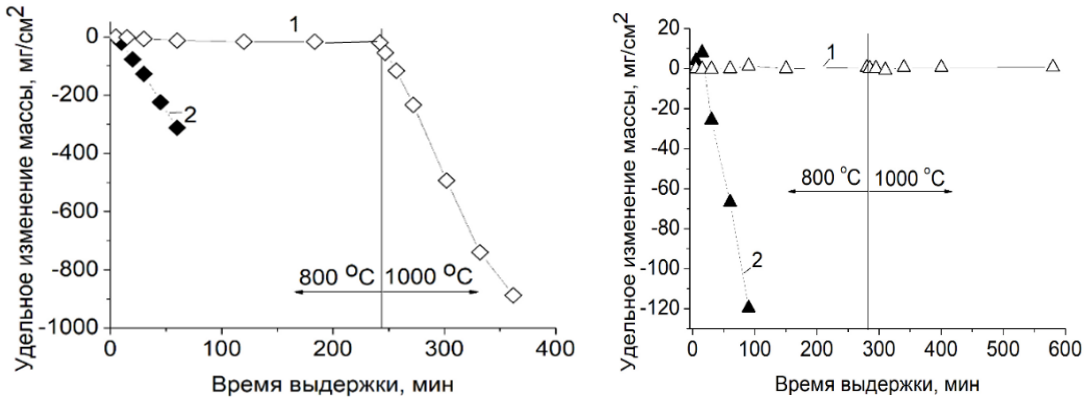


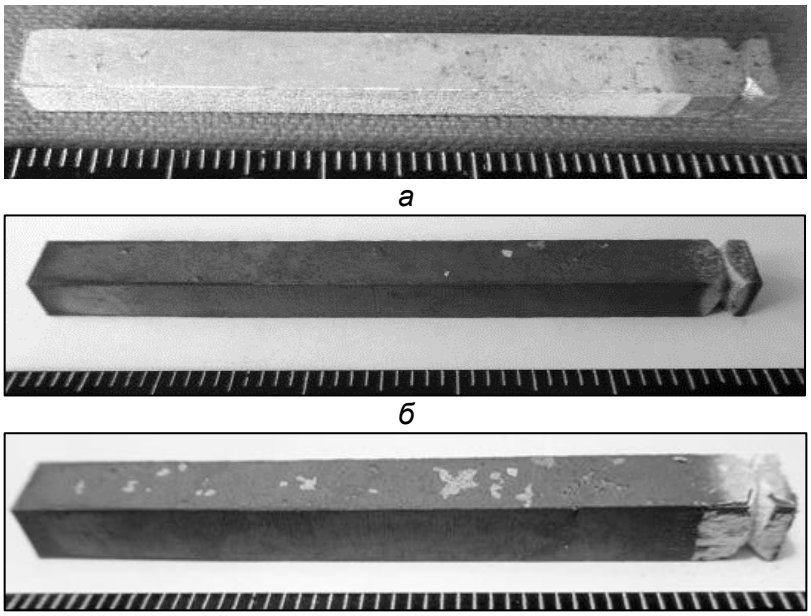
Рисунок 18 - Удельные изменения массы стержня Mo/Al с покрытием (1) и Mo-пластины без покрытия (2) в зависимости от времени выдержки на воздухе при 800 и 1000°C

Рисунок 19 - Удельные изменения массы стержня Nb30Ti/Al с покрытием (1) и Nb-пластины без покрытия (2) в зависимости от времени выдержки на воздухе при 800 и 1000°C

Однако, при 1000°C Mo-композит с покрытием начал деградировать уже с первых минут, что привело к быстрой эрозии покрытия и самого композита.

Значительно лучше проявил себя композитный стержень из NbTi-сплава Nb30Ti/Al с покрытием из хрома с алмазными нано частицами. Результаты испытаний на жаростойкость композитного стержня с покрытием в сравнении с жаростойкостью Nb-пластины без покрытия приведены на рис. 19. Взвешивание испытуемых объектов проводилось без окалины. Окалину удаляли после каждого испытательного акта. Жаростойкость композита из Nb-сплава с покрытием во всем диапазоне испытаний была в два и более порядков выше, по сравнению с контрольной Nb-пластиной без покрытия.

Фото Nb30Ti/Al- и Mo/Al-композитов стержневой конфигурации после испытаний на жаростойкость можно наблюдать на рис. 20 и 21 соответственно.

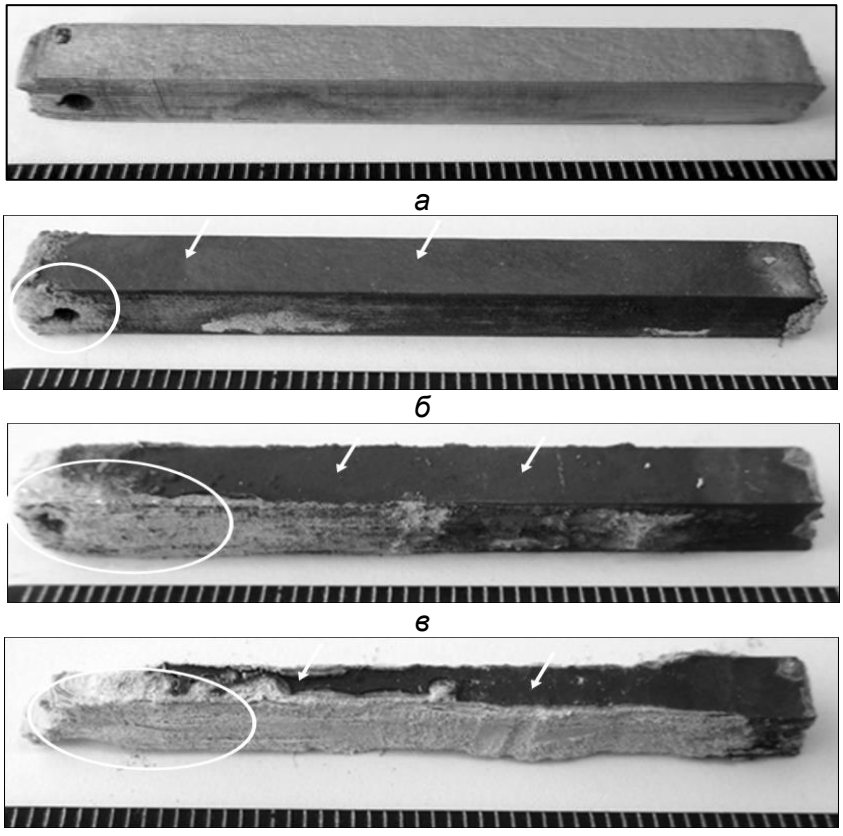


а

б

в

Рисунок 20 - Композит Nb30Ti/Al до испытаний (*а*), после испытаний при 800°С в течение 90 *мин* (*б*) и после испытаний при 800°С, 280 *мин* + 1000°С, 300 *мин* (*в*)



а

б

в

г

Рисунок 21 - Композит Mo/Al: *а* –до испытаний; *б* – после нагрева на воздухе при 800°С в течение 60 *мин*; *в* – 800°С, 242 *мин* + 1000°С в течение 30 *мин* и *г* – 800°С, 242 *мин* + 1000°С в течение 60 *мин.* Стрелками показано защитное покрытие, нетронутое коррозией

Обращает на себя внимание Mo/Al-композит. Как будто можно согласиться, что его быстрая деградация при 1000°С стала следствием плохого качества покрытия. Однако это был бы неверный вывод. И вот почему. Критический осмотр эрозии композита показал, что его деградация началась с левого торца, имевшего, в отличие

от композита Nb30Ti/Al, технологическое отверстие для электропровода, вместо выемки (см. рис. 20, *а*–*в*). Есть повод считать, что именно поэтому этот торец имел в лучшем случае неполное покрытие. Хорошо видно, что деградация композита начала распространяться от левого торца. А если деградация «тела» композита началась, то её ничто не остановит, даже если поверхность композита имеет хорошее покрытие!

Что-то похожее мы наблюдали в этом Mo/Al-композите. Хорошо видно, что он начал деградировать от левого торца с отверстием. Далее деградация захватила и распространялась по торцевым поверхностям многослойного композита, а ортогональные им поверхности наружных Mo-фольг остались нетронутыми коррозией. Об этом свидетельствует черный цвет покрытия на верхней поверхности композита после 800-градусной выдержки (см. рис. 21, *б*). Таким он и оставался до окончания эксперимента (см. эти же рисунки *в* и *г*), закрывая верхнюю поверхность стержня.

Последние рассуждения возвращают нас к микроструктуре покрытия на торцевых гранях Mo-стержня (см. рис. 16 и 17) и предположению о её незавершённости. Судя по рис. 21, *г*, оно имело для этого основания.

Подведём итоги по покрытиям.

1. Покрытия на Nb30Ti/Al- и Mo/Al-композиты стержневой конфигурации, заслуживают положительной оценки.

2. Покрытия на плоских композитах получились фрагментарными или совсем отсутствовали, вследствие того, что их поверхности были многофазными. Поэтому впредь многослойные композиты плоской конфигурации будут изготавливаться по новой методике. Теперь независимо от «внутреннего содержания» все плоские многослойные композиты на стадии сборки будут покрываться снаружи Nb-фольгами толщиной не менее 0,1 *мм*.

3. Композиты, на поверхности которых будут наноситься покрытия в течение второго года:

– многослойные пластины толщиной 3–4 *мм* с наружными однофазными поверхностями и внутри – со слоистой структурой из многокомпонентных сплавов ниобия (или молибдена) и упрочняющих интерметаллических соединений, как заявлено в проекте, и

– многослойные стержни из многокомпонентных сплавов ниобия или молибдена и интерметаллических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-53-18002) и Национального научного фонда Болгарии (Договор № КР-06-Россия/18 15.12.2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Wan, Zhang Binyu, Zhou Chungen. Formation and oxidation resistance of Hf and Al modified silicide coating on Nb–Si based alloy // Corrosion Science. 2014. V. 86. P. 304–309.

2. Lange A., Braun1 R., Mechnich1 P., Buttner C. C., Schulz1 U., Portebois L., Mathieu S., Vilasi M. and Drawin S. Y_2SiO_5 environmental barrier coatings for niobium silicide based materials // Materials at High Temperatures. 2015. V. 32. № 1–2. P. 74–80.

3. Sun Jia, Fu Qian-Gang, Guo Li-Ping and Wang Lu. Silicide Coating Fabricated by HAPC/SAPS Combination to ProtectNiobium Alloy from Oxidation // ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. P. A–J.

4. Knittel S., Mathieu S., Vilasi M. Nb4Fe4Si7 coatings to protect niobium and niobium silicide composite sagainst high temperature oxidation // Surface & Coatings Technology. 2013. V. 235. P. 144–154.

5. Knittel S., Mathieu S., Portebois L., Drawin S., Vilasi M. Development of silicide coatings to ensure the protection of Nb and silicide composites against high temperature oxidation // Surface & Coatings Technology. 2013. V. 235. P. 401–406.

6. Portebois L., Mathieub S., Bouizia Y., Vilasia M. and Mathieua S. Effect of boron addition on the oxidation resistance of silicide protective coatings: afocus on boron location in as-coated and oxidised coated niobium alloys // Surface & Coatings Technology. 2014. P. 1–29.

7. Vilasi M., Francois M., Podor R., Steinmetz J. New silicides for new niobium protective coatings // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 264. P. 244–251.

8. Yan Jian Hui, Wang Yi, Liu Long Fei, Wang Yueming and Chen Fang. Preparation of Protective $MoSi_2$ Coating on Niobium Substrate // J. Thermal Spray Technology. 2015. V. 24, Iss. 6. P. 1093–1099.

9. Zhang Ping, Chen Chenglong, Chen Zheng, Ren Xuanru, Shen Chengjin, Feng Peizhong. Reaction synthesis of spark plasma sintered $MoSi_2$-B_4C coatings for oxidation protection of Nb alloy // Ceramics International. 2018. P. 1–31.

10. Kochmanska Agnieszka Elzbieta, Jarlaczynska Aneta and Baranowska Jolanta. Formation of Silicide and Silicide-Aluminide Coatings on Molybdenum Alloy during Slurry Cementation Process: Influence of Slurry Volume // Materials. 2021. V. 14. 6940. P. 1–16.

11. Zhenyang Cai, Sainan Liu, Lairong Xiao, Zheng Fang, Wei Li, Bei Zhang. Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si-Mo coating on Mo alloy at 1650°C // Surface & Coatings Technology. 2017. V. 324. P. 182–189.

12. Chakraborty S.P., BanerjeeS., Kulwant Singh, Sharma I.G., Grover A.K., Suri A.K. Studies on the development of protective coating on TZM alloy and its subsequent characterization // J. Mat. Proc. Tech. 2008. V. 207. P. 240–247.

13. Zhenyang Cai ,Yonghuang Wu , Huyun Liu, Gengyu Tian, Rong Pu , Shengming Piao, Xinyang Tang, Sainan Liu, Xiaojun Zhao, Lairong Xiao. Formation and oxidation resistance of a new YSZ modified silicide coating on Mo-based alloy // Materials and Design. 2018. V. 155. P. 463–474.

14. Anton Ronja, Laska Nadine, Schulz Uwe, Obert Susanne, and Heilmaier Martin. Magnetron Sputtered Silicon Coatings as Oxidation Protection for Mo-Based Alloys // Advan. Eng. Mat. 2020. V. 22. P. 1–8.

15. Bhaskar Paul, Limaye P.K, Hubli R.C., Suri A. K. Microstructure and wear properties of silicide based coatings over Mo–30W alloy // Int. J. Ref. Met. Hard Mat. 2014. V.44. P. 77–83.

16. Милейко С.Т., Новохатская Н.И. Об одной возможности построения жаропрочных жаростойких композитов с тугоплавкой металлической матрицей // Композиты и наноструктуры. 2012. № 4. С. 5–14.

17. Mileiko S.T., Novokhatskaya N.I. High Temperature Oxide-Fibre/Molybdenum-Matrix Composites of Improved Oxidation Resistance // J. Mat. Engin. Perf. 2015. V. 24, Iss. 7. P. 2836–2840.

18. Милейко С.Т., Казьмин В.И. Получение композитов методом внутренней кристаллизации // Механика композитных материалов. 1991. № 5. С. 898–908.

19. Kiiko V.M., Korzhov V.P. The structure, heat resistance, and fracture toughness of the laminate composite based on niobium with boridosilicide strengthening // J. Int. Sci. Publ.: Materials, Methods, and Technologies. 2017. V. 11. P. 28–37.

20. Кийко В.М, Коржов В.П. Получение, структура и механические характеристики Mo–Si–B композита // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 5. С. 62–69.

21. Коржов В.П., Кийко В.М., Желтякова И.С. Структура и механические свойства слоистых композитов из многокомпонентных ниобиевых сплавов и упрочняющих соединений кремния и углерода, полученных методом твердофазного спекания // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 5. С. 19–26.

22. Прохоров Д.В., Коржов В.П., Кийко В.М., Желтякова И.С. Ползучесть, прочность и трещиностойкость слоистых композитов на основе ниобия с упрочнением интерметаллидами // Деформация и разрушение материалов. 2021. № 6. С. 15–20.

23. Желтякова И.С., Коржов В.П., Кийко В.М., Прохоров Д.В. Прочность и трещиностойкость слоистых композитов Mo–Si–C // Деформация и разрушение материалов. 2021. № 6. С. 10–14.

24. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si композиты // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29–38.

25. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si композиты // Материаловедение. 2010. № 10. С. 18–27.

Глава 10 ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРЕГРАД ИЗ ГЦК-СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО УДАРА

Смаковский М.С.[1], Атрошенко С.А.[2], Савенков Г.Г.[1,3,4]
[1]Машиностроительный завод «Армалит»,
Санкт-Петербург, Россия
[2]Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[3]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
[4]Физико-технический институт РАН им. А.Ф. Иоффе
Санкт-Петербург, Россия
sav-georgij@yandex.ru

Введение

Защита различных современных технических объектов, испытывающих высокоэнергетические нагрузки, от воздействия ударников неправильной формы (например, осколки боеприпасов, микрометеориты и др.) со скоростями соударения свыше 1.5 – 2.0 km/s представляет значительный научно-практический интерес. В этом случае скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ в материале достигают ~ 10^5 c^{-1} и более. Компьютерное моделирование процессов высокоскоростного взаимодействия ударников с различными объектами с целью создания оптимальных конструкций требует глубоких знаний физико-механических свойств и процессов, происходящих в толще, по крайней мере, материала преграды (объекта). Однако существующие технические средства измерений позволяют регистрировать только кинематические параметры деформирования и разрушения преграды и ударника, в то время как развитие внутренних процессов остаётся недоступным для визуализации. Кроме того, физические процессы высокоскоростного деформирования и разрушения, протекающие в преградах, в сильнейшей степени зависят от множества контактных границ, которые присущи ударникам неправильной формы, а при компьютерном моделировании и экспериментальных исследованиях ударники, как правило, имеют правильную геометрическую форму (цилиндр, сфера). Как результат – значительная потеря точности расчётов.

Поэтому на первый план выходит изучение эволюции микроструктуры материала преграды в условиях высокоскоростного удара ударником неправильной формы несмотря на то, что такие исследования носят постфакторный характер и состояние микроструктуры в момент динамического воздействия может отличаться от такового после динамического нагружения. Но можно отметить, что именно процессы перестройки внутренней структуры материала при его динамическом деформировании и разрушении определяют физико-механические свойства среды. Отметим, что динамические процессы чаще всего происходят на промежуточном (мезоскопическом) между макроскопическим и микроскопическим структурном уровне, отвечающем масштабу внутренней структуры материала [1], и этот факт также затрудняет интерпретацию получаемых результатов. Динамические процессы, протекающие на мезомасштабном уровне, как правило, являются неравновесными, нестабильными и хаотическими [2,3,4].

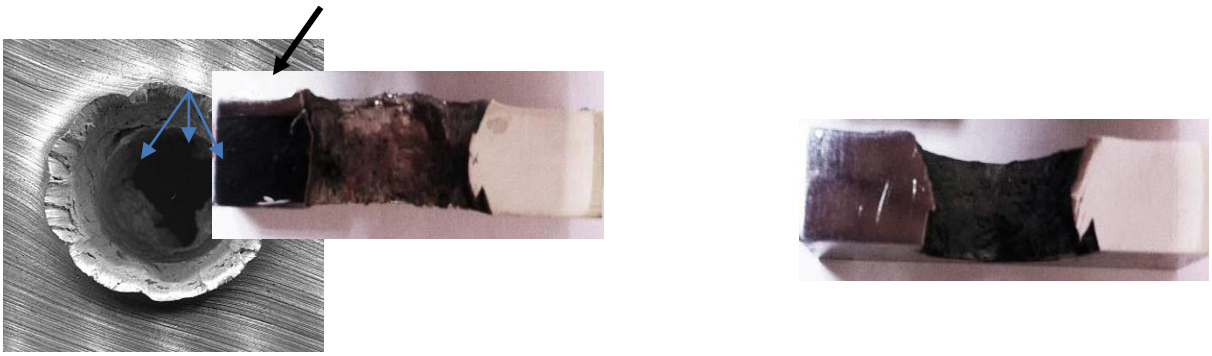
Не менее важной задачей является изучение изменения эволюции микроструктуры и в менее высоком диапазоне скоростей деформации $\dot{\varepsilon}$ =10^2 – 10^3 c^{-1}. В частности, это касается многофазных сплавов с ГЦК решеткой.

В настоящей работе была исследована микроструктура образцов, вырезанных из мишеней, изготовленных из алюминиевого сплава типа АМг6 (но добавочно легированный скандием), алюминиевой безоловянной бронзы БрАЖНМц 9-4-4-1 и нержавеющей стали 08Х18Н10Т (достаточно подробные сведения об этих материалах приведены в [5], пробитых компактными ударниками неправильной формы (иначе называемыми ударными «ядрами» [6, 7]). Начальная скорость соударения ударника с

преградой составляла ~ 1.8 – 2.0 km/s. Кроме того, были исследованы образцы из БрАЖНМц 9-4-4-1 после испытаний по методу Кольского на разрезном стержне Гопкинсона [8] с различными скоростями деформации. Методика РСГ позволяет определять различные свойства материалов именно в указанном диапазоне скоростей деформации, который входит в более широкий диапазон скоростей деформации 10^3 – 10^5 c^{-1} [9]. Максимальные скорости этого диапазона реализуются с использованием метода прямого удара, метода Тейлора, метода раздачи тонкого кольца, нагружаемого электромагнитным импульсом или другими короткими импульсами микросекундной длительности [10, 11,12].

Образцы, материалы и методика экспериментов

Образцы для металлографических исследований вырезаны из мишеней диаметром 90 mm и толщиной – 11 mm. Вид мишени из алюминиевого сплава после пробития – на рис.1a. Образцы, подготовленные для металлографических исследований, представлены на рис.1b, 1c.



a) b) c)

Рисунок 1 - Общий вид алюминиевой мишени после пробития (a) (толстой стрелкой указан «гребень» каверны) и образцов для металлографических исследований (b, c): b – нержавеющая сталь, c – алюминиевая бронза

Образец для испытаний на разрезном стержне Гопкинсона (РСГ) представлен на рис. 2. В качестве исходного полуфабриката безоловянной алюминиевой бронзы марки БрАЖНМц 9–4–4–1 для исследований был выбран пруток, отожжённый при 800 ºС (аналогично диаметру 90 mm), три часа диаметром 18 mm и длиной 450 mm.

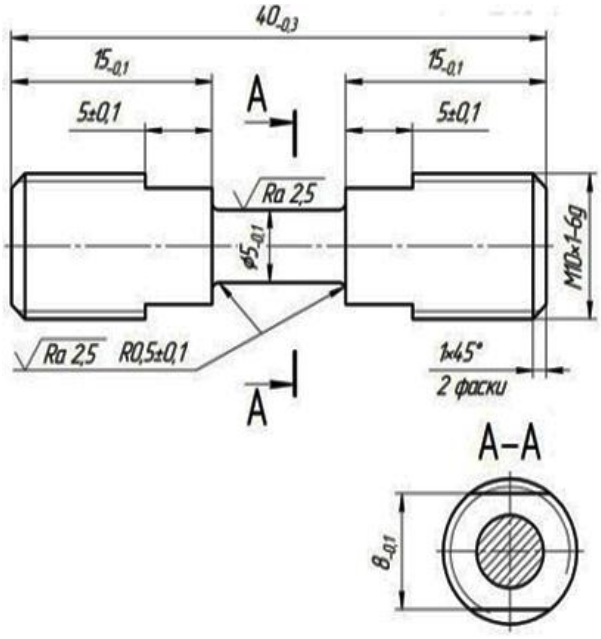


Рисунок 2 - Образец для испытаний на РСГ

Стандартные механические характеристики исследованных сплавов имели следующие значения: $\sigma_{0,2} = 325$ MPa, $\sigma_B = 430$ MPa, $\delta_5 = 25\%$, $\psi = 30\%$ – алюминиевый сплав; $\sigma_{0,2} = 275$ MPa, $\sigma_B = 620$ MPa, $\delta_5 = 59\%$, $\psi = 70\%$ – нержавеющая сталь; $\sigma_{0,2} = 425$ MPa, $\sigma_B = 725$ MPa, $\delta_5 = 35\%$, $\psi = 36\%$ – алюминиевая безоловянная бронза.

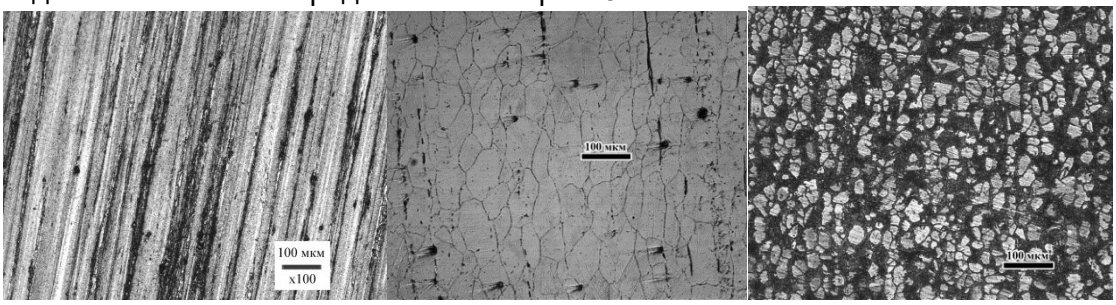
Испытания на РСГ проводились при трёх скоростях деформации $\dot{\varepsilon}$:

$\dot{\varepsilon}$ = 915 с$^{-1}$, $\dot{\varepsilon}$ = 1475 с$^{-1}$, $\dot{\varepsilon}$ = 1750 с$^{-1}$. Механические свойства образцов, полученные при данных скоростях представлены в таблице.

Таблица – Динамические свойства бронзы БрАЖНМц 9-4-4-1

Скорость деформации $\dot{\varepsilon}$, с$^{-1}$	Предел текучести σ_{Sd}, МПа	Предел прочности σ_{bd}, МПа	Относительное удлинение δ_d, %	Относительное сужение ψ_d, %
915	480 ± 5	665 ± 15	30 ± 1,0	39 ± 2,5
1475	505 ± 15	710 ± 20	29,5 ± 0,5	39 ± 1,0
1750	610 ± 10	695 ± 55	31 ± 1,0	40 ± 3,0

Исследования структуры проводились на оптическом микроскопе Axio – Observer Z1 M в светлом поле и в контрасте C-DIC. Исходные структуры исследованных сплавов представлены на рис. 3.



a) b) c)

Рисунок 3 - Исходные структуры исследованных сплавов: a – алюминиевый сплав; b – сталь; c – бронза

Результаты микроструктурных исследований образцов после высокоскоростного удара и их анализ

Общие замечания и результаты

В нашем случае все мишени относятся к преградам конечной толщины. В этом случае становится существенным фактором взаимное влияние зоны формирования каверны и тыльной свободной поверхности [13, 14]. Волна сжатия,вызванная ударом, отражается от свободной поверхности в виде волны растяжения, которая успевает возратиться к каверене ещё до остановки пластического течения материала. Если длительность и амплитуда растягивающих напряжений превышают критические значения, то происходит разрушение материала преграды вблизи от тыльной поверхности – откол. Если же откол не образуется, разгрузка изменяет напряжённо-деформированоое состояние в зоне образования каверны (сжатие вдоль одной оси трансформируется в объемное разноименное деформированное состояние), что способствует облегчённому пробитию преграды ударником. В наших исследованиях для всех трёх образцов на тыльной поверхности выявлены зоны разрушения, связанные очевидно с откольными явлениями (рис.1).

Во всех мишенях, независимо от марки сплава в макрорельефе поверхностей образовавшихся отверстий обнаружены узловые точки (указаны стрелками на рис. 1) между так называемыми террасными уступами [15].

Также в пробитых мишенях выделяются от трёх (нержавеющая сталь и алюминиевая бронза) до четырёх зон проникания (алюминиевый сплав) (рис.1). Первая зона, обусловленная нестационарным этапом проникания [16], по глубине соответствует ~0.3 – 0.5 толщины пробития и, вторая (и третья для преграды из алюминиевого сплава) ~ 1/3 толщины (стационарный этап проникания), третья (четвертая – для алюминиевого сплава) (связана с откольными явлениями) ~ 1/6 – 1/3 толщины.

Эволюция микроструктуры в алюминиевом сплаве

Полосовая исходная структура (рис. 3a) в самом верху «гребня»

меняется на фрагментированную (рис. 4a – 4b), что указывает на большие пластические деформации и высокие температуры в этом слое. Далее по мере снижения скорости ударника полосовая структура остаётся неизменной (рис. 4c), однако по краю каверны образуются периодические выступы (рис. 4d).

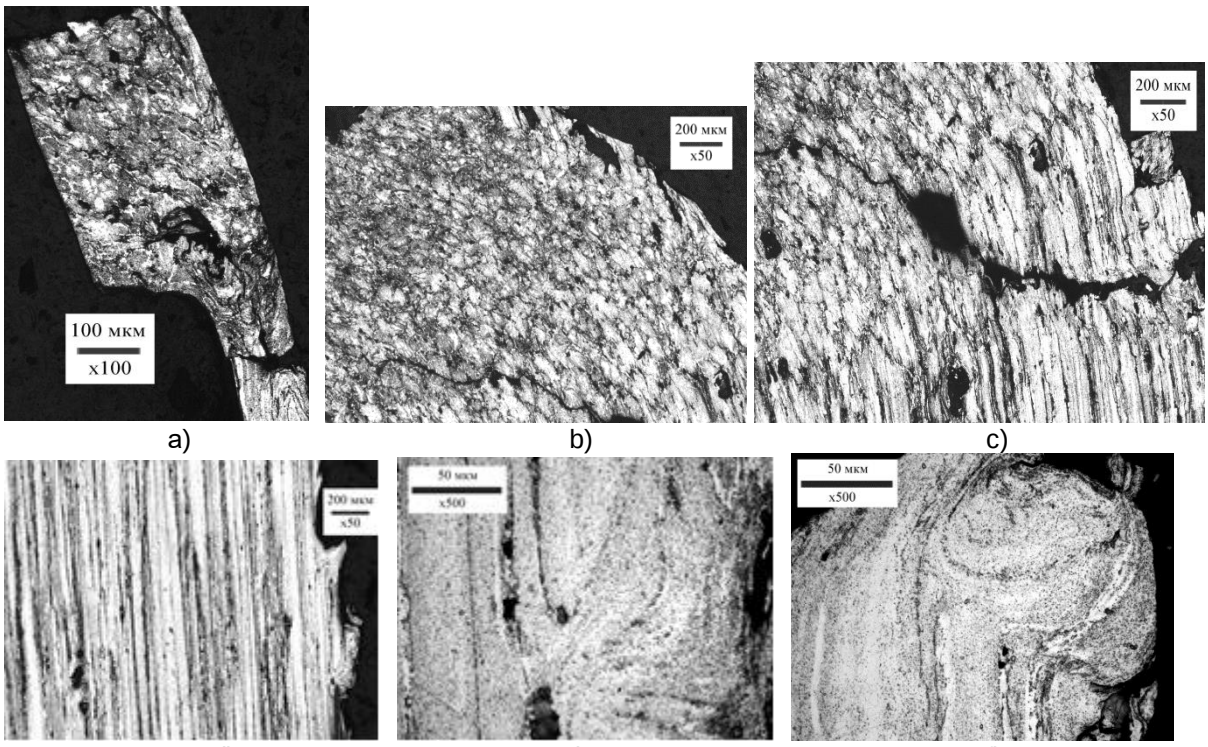


Рисунок 4 - Последовательное изменение профиля рельефа по мере пробития мишени

Образование таких выступов может быть связано с тем, что по мере движения ударника температура материала впереди него растёт, в сококупности с высокими давлениями это может привести к возникновению локальных участков оплавления и, соответственно, к снижению силы трения. Это приводит к сбросу напряжений и смене механизма трения от сухого к пластическому. Переход к участку с меньшей температурой, появляются некие стопоры движения ударника, что опять приводит к смене механизма трения от пластического к сухому. Такая последовательность изменения механизмов и появление стопоров и может привести к появлению периодических выступов.

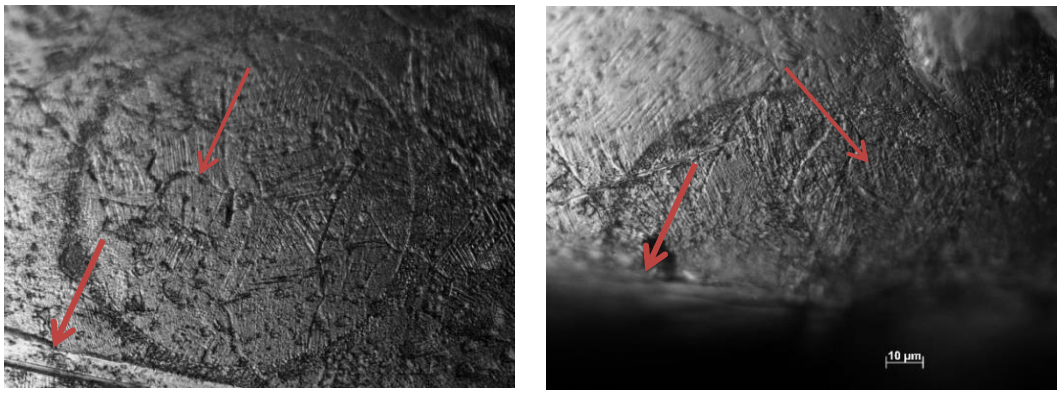
И, наконец, когда скорость ударника становится существенно меньше начальной. начинают интенсивно проявляться ротационные (вихревые) моды пластической деформации (рис. 4e, f). Одной из вероятных причин возникновения завихрённости материала преграды может являться то, что по мере снижения скорости ударника материал впереди него может уже находиться в разрыхлённом состоянии вследствии появления растягивающих напряжений, возникающих при взаимодействии прямой и обратной волны разгрузки. Разрыхление материала увеличивает число

степеней свободы, что может привести к возникновению структур, испытывающих чистое вращение за счёт сдвиговых напряжений.

Эволюция микроструктуры в нержавеющей стали

Как было отмечено выше в прегради из нержавеющей стали существуют три зоны проникания (рис.1b), соответствующие трём этапам проникания.

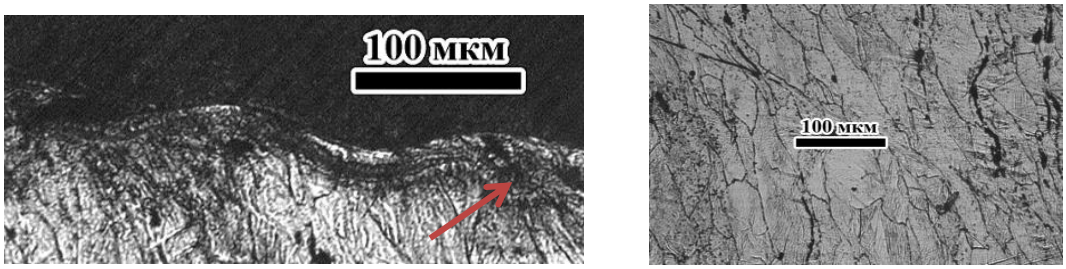
В первой зоне на расстоянии 1.5 – 3.8 mm от фронтальной поверхности и 0,15 – 0.75 mm от края каверны обнаружена область ротационной пластической деформации, состоящая из дисков, имеющих, практически, идеальную форму окружности. Радиус дисков находится в диапазоне от 35 до 325 μm (рис. 5). Внутри больших окружностей находятся более мелкие круговые элементы и элементы разрыхления (поры). Микротвёрдость внутри круговых образований выше исходной твердости материала вне этих областей (HV = 2.62 GPa) ~ на 25% и в среднем составляет HV ≈ 3.14 GPa. Рядом с круговыми образованиями, ближе к краю каверны, обнаружены полосы адиабатического сдвига (ПАС), которые, очевидно, связаны с высокой локальной температурой вблизи контактной поверхности между ударником и преградой [17] и с нестабильностью пластического течения возникающей в результате эффекта термического разупрочнения при адиабатической или почти адиабатической пластической деформации. Можно полагать, что на первом этапе проникания, когда скоростные параметры ударника ещё достаточно велики, материал мишени не успевает осуществлять диссипацию механической энергии ударника за счёт коллективного движения и размножения дислокаций. Поэтому для поддержания скорости диссипации энергии на необходимом уровне включаются дополнительные ротационные моды пластической деформации [18].



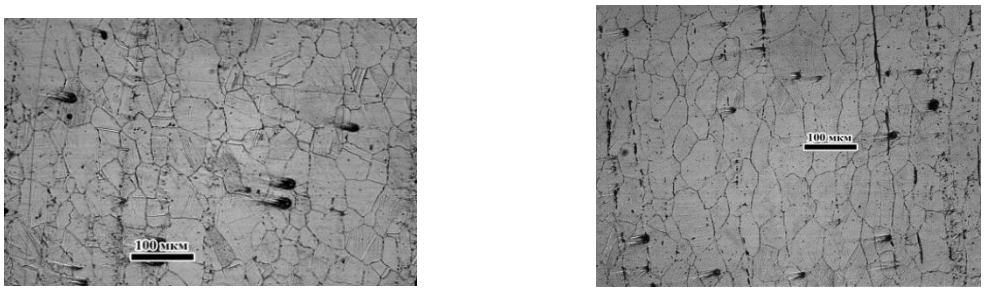
a) b)

Рисунок 5 - Область ротационной пластичности ×1000 (a, b) (тонкими стрелками указаны мелкие круговые образования, толстыми – полосы адиабатического сдвига)

Для второго этапа проникания характерно образование волнообразного рельефа берегов каверны на контакной поверхности между ударником и материалом мишени. Также как и для первой зоны обнаружены признаки ротационной (волнообразной) пластической деформации внутри зёренной структуры (рис. 6b). Кроме того, для этой зоны характерны процессы рекристаллизации, которые проявляются в виде дребления колоний $\delta-$феррита (рис. 6c) или укрупнения зёрен (рис. 6d).



a) b)



c) d)

Рисунок 6 - Микроструктура стали во второй зоне мишени (ПАС (указаны стрелкой) и волнообразные следы пластической деформации – (a, b), дробление колоний δ-феррита –(c) и следы укрупнения зерен – (d))

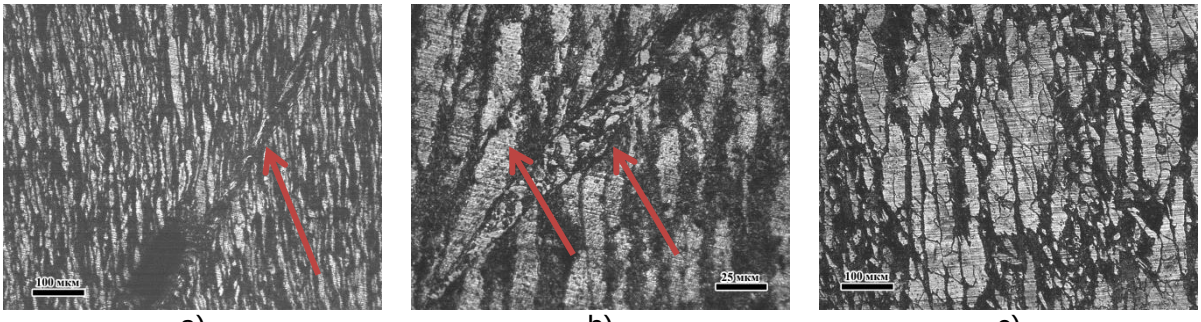
В третьей зоне мишени, связанной с интерференцией волн нагрузки и разгрузки, наблюдались два типа трещин: параллельных тыльной поверхности и перпендикулярных им трещин сдвига (рис. 7). Если первый тип трещин обусловлен растягивающими напряжениями при интерференции волн разгрузки, то вторые могут быть обязаны своим появлениям сдвиговым напряжениям в прямой волне нагрузки, при достижении ими критического значения.

Рисунок 7 - Откольные и сдвиговые трещины в стали (×100)

Эволюция микроструктуры в алюминиевой бронзе

В первой зоне мишени из алюминиевой безоловянной бронзы в качестве характерных особенносте выявлены, в основном, полосы адиабатического сдвига (рис. 8a).

Во второй зоне наряду с ПАС наблюдаюся и зоны динамической рекристаллизации (рис. 8b, 8c).



a) b) c)

Рисунок 8 - Полосы адиабатического сдвига – (a, b) (указаны стрелками), зоны динамической рекристаллизации – (b) и рекристаллизованные зерна – (c)

В третьей зоне на берегах каверны присутствуют трещины протяженностью до 3 мм, ориентированные относительно направления действия ударника в разные стороны на угол 45º (рис. 9).

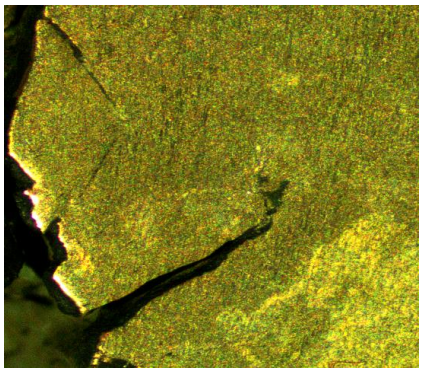


Рисунок 9 - Трещины в третьей зоне мишени из алюминиевой бронзы (×10)

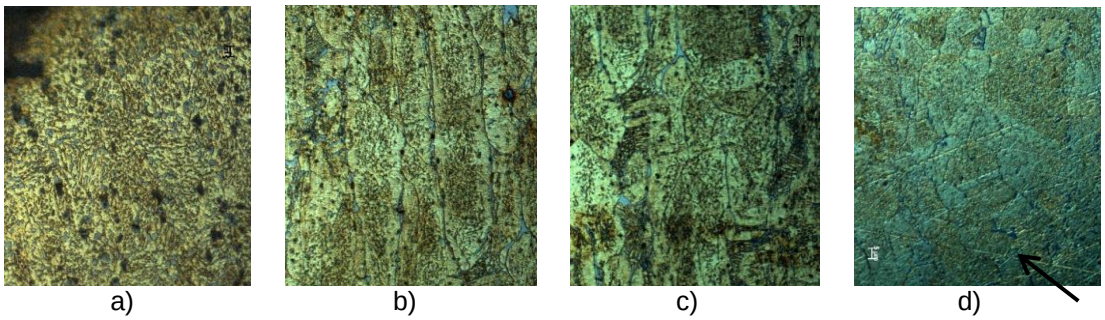
Можно полагать, что в этой зоне в условиях динамического воздействия ударника в мишени реализовалось сжатие вдоль одной оси, которое трансформировалось в объемное разноименное деформированное состояние, что и привело к образованию указанных наклонных трещин.

Таким образом, по совокупности проведенных исследований эволюции микроструктуры материалов преград после высокоскоростного удара компактным ударником неправильной формы можно сделать следующий ***вывод***:

после ударного нагружения с пробитием мишеней из разных металлов с ГЦК-решёткой выявлены признаки трансформации деформированного состояния вследствие диссипации механической энергии в следующей последовательности: скольжение дислокаций, ротационные образования и локализованные адиабатические сдвиги, полосы фрагментированного состояния и динамической рекристаллизации, локальная динамическая полигонизация и рекристаллизация. Структурные изменения слабо зависят от исходной структуры металла и реализуются с участием интерференционных (волновых) эффектов рассеяния ударной волны.

Результаты микроструктурных исследований образцов из бронзы марки БрАЖНМц 9-4-4-1 после испытаний на РСГ

На рисунке 10 представлены структуры образца после нагружения со скростью деформации $\dot{\varepsilon}$ =915 c^{-1} при продвижении вглубь: от поверхности разрыва к его хвостовой части (a $\rightarrow$ d).



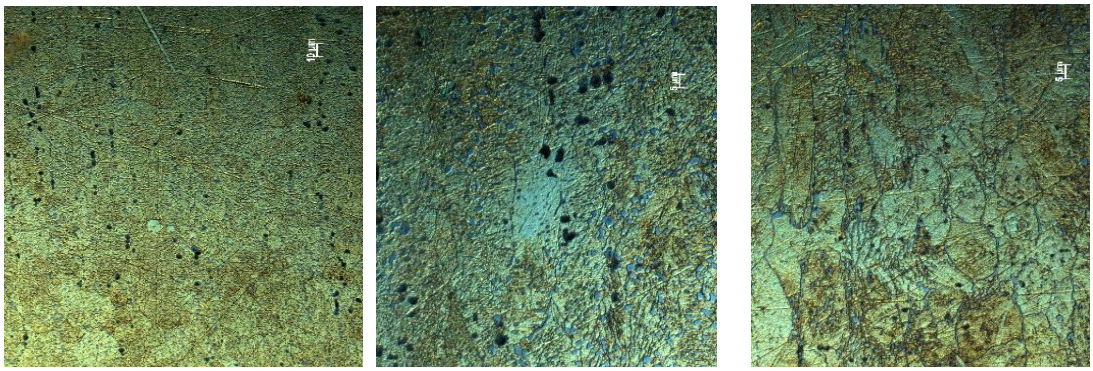
a) b) c) d)

Рисунок 10 - Структура бронзы марки БрАЖНМц 9-4-4-1 после нагружения SHB-1 при продвижении от поверхности разрушения вглубь образца (стрелкой указан двойник) (x1000_C_DIC)

У поверхности разрушения (рис.10a) структура практически беззёренная – состоит из α раствора замещения алюминия в меди и эвтектоида $\alpha + \gamma'$ без явно выраженных границ зёрен (квазиаморфная структура). То есть, можно полагать, что в этом случае произошёл некий структурный фазовый переход, что характерно для больших пластических деформаций [19]. При продвижении вглубь появляются вытянутые вдоль первоначальной прокатки зерна (рис.10b), состоящие из тех же двух фаз, эвтектоид чаще располагается в стыках зерен. Далее появляются более равноосные зерна (рис.10c) с большим количеством эвтектоида на их границах. Кроме того, в образце наблюдаются множество небольших трещин и пор, особенно у

поверхности разрыва (рис.10a). В отдельных местах (рис.10d) обнаруживаются двойники, что более характерно для металлов с ОЦК и ГПУ решетками, а в металлах с ГЦК решётками (в частности, в меди и её сплавах, никеле и аустенитной стали) они появляются только при высоких скоростях деформации и больших значениях давления [20 – 22].

Характерные структуры образца после разрыва со скоростью деформации $\dot{\varepsilon}$ =1475 c^{-1} представлены на рис. 11. У поверхности разрыва структура аналогична структуре, приведенной на рис.10a.

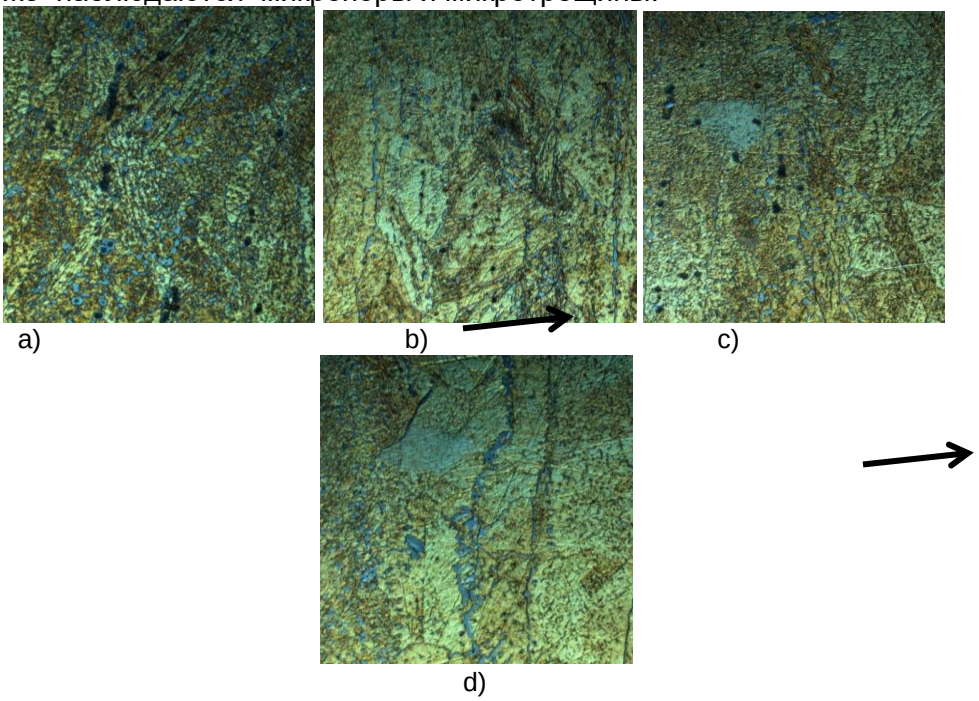


a) b) c)

Рисунок 11 - Структура образца после нагружения со скоростью деформации $\dot{\varepsilon}$ =1475 c^{-1}: а) ×500; б,в) ×1000 (C_DIC)

На рис. 11a (незначительно дальше от поверхности разрыва) видна область динамической рекристаллизции, а на рис.11b – наблюдаются участки аморфизованной структуры (остаточные образования от аморфизации структуры у поверхности разрыва). Наблюдаются поры и трещинки на тех же рисунках. На рис.11c видны как равноосные, так и вытянутые зерна с большим количеством эвтектоида.

Микроструктура образца после нагружения со скоростью деформации $\dot{\varepsilon}$ = 1750 c^{-1} в зоне, незначительно удалённой от поверхности разрыва (рис.12), отличается от микроструктур предыдущих образцов. У поверхности разрыва отличий нет. Так же наблюдаются микропоры и микротрещины.



a) b) c)

d)

Рисунок 12 - Структура образца после нагружения со скоростью деформации $\dot{\varepsilon}$ =1750 c^{-1} (стрелками указаны зоны вихреобразования и локализации пластической деформации) (×1000 C_DIC)

Но на рис. 12b наблюдаются вихреподобные структуры, что указывает на то, что при повышенных скоростях деформации для поддержания скорости диссипации механической энергии на необходимом уровне, также как и в случае высокоростного удара компактным ударником (см. выше) включаются дополнительные ротационные моды пластической деформации.

Рисунки 12c и 12d демонстрируют области аморфизации, отдельные двойники и зоны локализации.

В результате проведенных исследований эволюции структуры образцов из бронзы марки БрАЖНМц 9-4-4-1, испытанных при сравнительно невысоких скоростях деформации [9], можно **констатировать**, что она претерпевает весь спектр изменений, который характерен для более высоких значений скоростей деформаций и давлений. Кроме того, установлено, что в области разрыва образца его микростркутура приобретает аморфный (квазиаморфный) вид. Данный факт указывает на то, что при деформации и разрыве в шейке образца произошёл структурный фазовый переход, связанный с образованием неустойчивых возбужденных областей. Структурно-фазовый переход также наблюдается при очень высоких скоростях деформации [23]. При возбужденном состоянии и соответственно при структурно-фазовом переходе, которые происходят за очень короткие отрезки времени, наблюдается взаимодействие структур различного уровня, материал находится в состоянии, далеком от равновесия, при котором наблюдается его качественная перестройка и скачкообразное изменение как свойств материала, так и его агрегатного состояния [23].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мещеряков Ю.И., Хантулева Т.А. Неравновесные процессы в конденсированных средах. Часть 1. Экспериментальные исследования в свете нелокальной теории переноса // Физическая мезомеханика. 2014. Т.17, №5. С. 21 – 37.

2. Барахтин Б.К., Савенков Г.Г. Связь характеристик откола с размерностью фрактальной структуры разрушения // Прикладная механика и техническая физика. 2009. Т. 50, № 6. С. 61 – 69.

3. Кузнецов А.В., Савенков Г.Г., Брагов А.М., Константинов А.Ю. Влияние формирующейся фрактальной поверхности разрушения на динамические свойства титана // Проблемы прочности и пластичности, 2016. Вып. 78(2). С. 218-227.

4. Savenkov G.G., Stolyarov V.V., Kuznetsov A.V., Meshcheryakov Yu. I. The Nature of Fractal Relief of Fractured Metal Samples after Dynamic Loading // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2020. – Vol. 49, No. 5. P. 439 – 445. DOI: 10.3103/S1052618820050131.

5. Савенков Г.Г., Кузнецов А.В. Динамические свойства вязких металлов с модифицированным импульсным электронным пучком поверхностным слоем //Глава 4 Монографии «перспективные материалы и технологии. Т.2. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. С. 73 – 89.

6. Физика взрыва. Т.2. / Под ред. Л.П. Орленко. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 656 с.

7. Колпаков В.И., Савенков Г.Г., Рудомёткин К.А., Григорьев А.Ю. Математическое моделирование формирования компактных ударников из низкосферических облицовок // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 8. С. 21 – 25.

8. Брагов А.М., Ломунов А.К. Использование метода Кольского для исследования процессов высокоскоростного деформирования материалов различной физической природы: монография. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2017. – 148 с.

9. Морозов В.А. Динамика высокоскоростного нагружения материалов. – СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2003. – 112 с.

10. Басалин А.В., Константинов А.Ю., Крушка Л. Развитие метода прямого удара для определения диаграмм деформирования упругопластических материалов при больших деформациях // Проблемы прочности и пластичности, т. 82, №2, 2020, с.135-146.

11. Брагов А.М., Игумнов Л.А., Константинов А.Ю., Ломунов А.К. Высокоскоростная деформация материалов различной физической природы: монография. – Н. Новгород, 2020. – 299 с.

12. Динамика удара. (Перевод с англ.) / Под ред. Зукас Дж. А., Николас Т., Свифт Х.Ф. и др. – М.: Мир, 1985. –296с

13. Мержиевский Л.А., Титов В.М. Высокоскоростной удар // Физика горения и взрыва. 1987. Т.23, № 5. С. 92 – 108 с.

14. Высокоскоростное взаимодействие тел / Отв. ред. В.М. Фомин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 600 с.

15. Гладышев С.А., Григорян В.А. Броневые стали. М.: Интермет Инжиниринг, 2010. 336 с.

16. Барахтин Б.К., Прус А.А., Савенков Г.Г. Микроструктурные особенности деформирования преград при высокоскоростном внедрении плоских струй // Прикладная механика и техническая физика. 1989. № 5. С. 155 – 158.

17. Мосс Дж. Л. Влияние ударных волн на величину, скорость и температуру деформации в адиабатических полосах сдвига // Ударные волны и явления высокосокростной деформации металлов. М: Металлургия, 1984. С. 30 – 40.

18. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.

19. Павлов В.А. Аморфизация структуры металлов и сплавов с предельно высокой степенью пластической деформации // Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 59, вып.4. С. 629 – 649.

20. Эпштейн Г.Н., Кайбышев О.А. Высокоскоростная деформация и структура металлов. М.: Металлургия, 1971. 200с.

21. Мурр Л.Е. Образование дектов при деформации ударной волной // Ударные волны и явления высокоскоростной деформации металлов / Под ред. М.А. Мейрса, Л.Е. Мурра. М: Металлургия, 1984. С.121 – 151.

22. Эпштейн Г.Н. Строение металлов, деформированных взрывом. М.: Металлургия, 1988. 280 с.

23. Савенков Г.Г., Барахтин Б.К., Рудомёткин К.А. Исследование структур в медной кумулятивной струе с использованием мультифрактального анализа // Журнал технической физики. 2015.Т. 85, вып. 1. С. 98 – 103.

Глава 11 ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА И АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СТАЛИ

Малеронок В.В.[1], Ционенко Д.А.[2], Алифанов А.В.[3]

[1] Учреждение образования «Белорусская государственная академия авиации», г. Минск, Республика Беларусь, s-tm.v.v@mail.ru

[2] Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», г. Минск, Республика Беларусь, tsiond@tut.by

[3] Учреждение образования «Барановичский государственный университет», г. Барановичи, Республика Беларусь, alifanov_aav@mail.ru

Введение. Исследование процесса упрочняющей (улучшающей физико-механические показатели) магнитно-импульсной обработки (далее – МИО) осевого режущего инструмента из быстрорежущих сталей (Р6М5, Р18), имеющего переменный профиль обрабатываемой поверхности (сверла, фрезы, метчики), требует комплексного подхода (как теоретического обоснования и практического подтверждения, так и оптимизации выбора параметров обработки).

Выполнено имитационное моделирование МИО в полном цикле технологического процесса обработки, учитывающее технологические параметры установки: количество импульсов, энергию каждого импульса, величину напряжения на конденсаторе, время заряда и разряда, положение обрабатываемого изделия относительно индуктора. При анализе электрофизических и тепловых явлений было использовано программное обеспечение для инженерного анализа и численного моделирования ANSYS, которое позволяет определить временную реализацию импульса разрядного тока, распределение индукционных токов, магнитного поля и температуры по объему обрабатываемого изделия, тепловое излучение и конвекцию окружающей среды.

Также исследовано изменение микроструктуры образцов из быстрорежущей стали с рентгеноспектральным анализом и оценкой изменения области когерентного рассеивания (далее – ОКР).

Полученные в работе результаты расширяют представление о механизме упрочняющего воздействия магнитно-импульсной обработки на режущий инструмент с переменным профилем поверхности.

Методика численного анализа (моделирования) процесса МИО и исследования микроструктуры материала инструмента:

1. Подобрать исходные материалы и методы (методики) для проведения исследований.
2. Выполнить предварительные аналитические расчеты (электросопротивления, индуктивности) и (или) экспериментальные измерения необходимых величин (в том числе получить 3D модели) при заданной геометрии индуктора и обрабатываемого инструмента.
3. На основе определенных в п. 2 параметров установки и точной геометрии обрабатываемого инструмента, (к примеру, полученного в результате 3D сканирования), а также физико-технологических характеристик материала инструмента и окружающей среды (плотность, удельное сопротивление, теплопроводность, магнитная проницаемость в зависимости от напряженности поля) осуществить электродинамические расчеты для определения пространственного распределения индукционных токов и магнитных полей вблизи поверхности заготовки (как внутри так и вне объема изделия).
4. Полученные в п.3 результаты распределения поверхностной плотности индукционных токов загрузить в модуль для расчета температуры на поверхности изделия (инструмента). Процедуру расчета осуществлять итерационно, то есть, распределение температуры, рассчитанное в предыдущем цикле «нагревание за

время импульса – остывание во время зарядки» считать начальным состоянием для последующего цикла.

5. На основе результатов п.3 о пространственном распределении магнитных полей, рассчитать давление на поверхность изделия как разность плотностей энергии магнитного поля вне и внутри изделия. Сравнить полученные значения давления с пределом текучести материала и оценить возможные параметры деформации изделия и возможности упрочнения его поверхности.

6. Произвести проверку выводов, полученных в п.5, по средствам экспериментального исследования изменения микроструктуры образцов из быстрорежущей стали с использованием рентгеноспектрального анализа и оценкой изменения ОКР.

1. Материалы и методы исследования. В Физико-техническом институте НАН Беларуси сконструирован ряд установок с различным значением запасаемой энергией МИУ СФТ с максимальной запасаемой энергией 6,8кДж, МИУ-3 с максимальной запасаемой энергией 8 кДж и модернизированная МИУ-2 (МИП-18) с максимальной запасаемой энергией 15 кДж (рисунок 1) [1,2].

Рисунок 1 – Установки для МИО, разработанные в Физико-техническом институте НАН Беларуси

Для моделирования выбрана установка МИУ-2 (МИП-18), работающая с функциональной диаграммой и необходимым временем заряда в соответствие с таблицей 1.

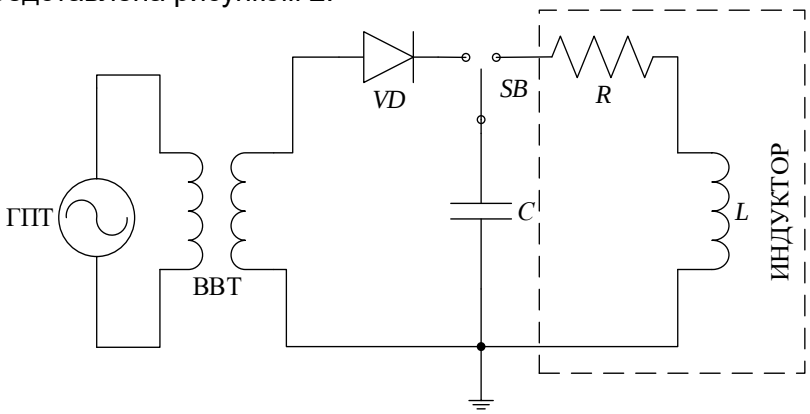
Таблица 1 – Зависимость количества энергии от времени заряда

Время, с	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5
Напряжение, кВ	3,5	4,4	5,9	6,4	8,0	8,2	9,2	9,6	10,0	10,4	10,6	11,2
Энергия, кДж	1,4	1,8	3,3	3,6	4,8	5,9	6,2	6,9	7,7	8,6	9,0	9,9

Выбранная энергия обработки составила 9,9 кДж при заряде конденсаторных батарей до напряжения 11,2 кВ, при этом время на заряд составляет 6,5 с (см.таблицу1).

Так как магнитно-импульсное упрочнение деталей основано на взаимодействии импульсного магнитного поля с металлической заготовкой, то установка для магнитно-импульсной обработки металлов представляет собой генератор импульсного тока (ГИТ), состоящий из емкостного накопителя электрической энергии — высоковольтной конденсаторной батареи, рабочего органа — индуктора и коммутирующего устройства

— высоковольтного управляемого разрядника [2,3]. Упрощенная схема установки может быть представлена рисунком 2.



ГПТ – генератор переменного тока (может выступать промышленная сеть 220В); ВВТ – высоковольтный трансформатор; *VD* - выпрямитель; *SB* - коммутирующее устройство; *C* – конденсаторная батарея; *R, L* – резистор и катушка индуктивности, образующие индуктор
Рисунок 2 – Принципиальная схема электрической цепи установки для магнитно-импульсной обработки режущего инструмента

Поджиг и разряд происходит автоматически по установленным режимам, в результате чего осуществляется обработка загруженной детали.

Разряд конденсаторной батареи производится на индуктор (плоской или цилиндрической формы) (рисунок 3).

плоский – слева, цилиндрический – справа
Рисунок 3 – Индукторы для установок МИУ

Для моделирования выбран индуктор с внутренним диаметром 13 мм (13,5 мм без изоляции) и длиной рабочей зоны 60 мм. Для намотки использовалась прямоугольная медная шина сечением 3х6 мм (3 мм – ширина, 6 мм – высота) с изолирующим слоем 0,25 мм (при моделировании изолирующий слой был представлен водушным промежутком); число витков индуктора *N*=16 (рисунок 4).

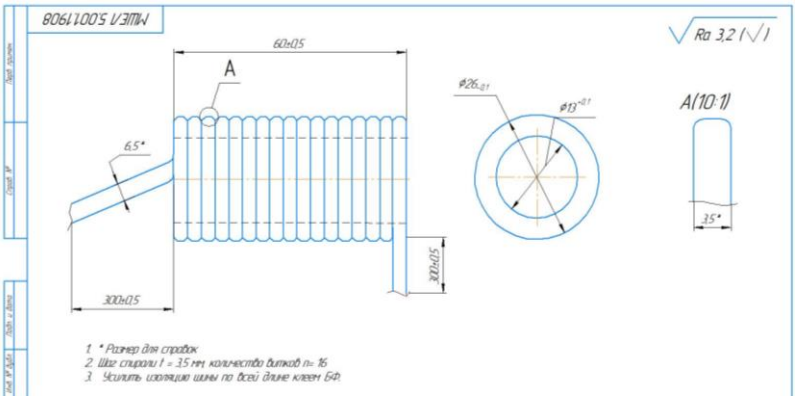


Рисунок 4 – Шина сечением 3х6 мм (3,5х6,5 мм с изоляцией) для индуктора 13х60 мм, согласно конструкторской документации

Намотка цилиндрических индукторов выполняется по спирали из шины прямоугольного сечения на ребро с расстоянием между витками равным толщине изоляции. Такой способ намотки позволяет повысить плотность витков (число витков на единицу длины) [4].

В качестве обрабатываемого инструмента выбрано сверло диаметром 10 мм из быстрорежущей стали Р6М5.

Для выполнения моделирования процесса МИО выбран пакет программных модулей для инженерного анализа и численного моделирования ANSYS[5].

Исследование микроструктуры образцов проводили на аттестованном сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с рентгеноспектральным анализатором фирмы «Oxford Instruments Analytical» (Великобритания). Ускоряющее напряжение при съемке составляло 20 кВ. Погрешность метода в данном случае составляет 3 – 5 относительных процентов.

2. Предварительные расчеты, измерения и геометрические построения, необходимые для дальнейшего анализа. Для шины индуктора, с указанными выше параметрами, произведем расчет и измерение основных электрических параметров (активное сопротивление *R* и индуктивность *L*), необходимых для дальнейшего моделирования в среде ANSYS.

Активное сопротивление *R* определим по формуле (1):

$$R = \rho \cdot \Sigma l / S, \qquad (1)$$

где ρ – удельное сопротивление материала индуктора;

S – площадь поперечного сечения шины индуктора;

$\Sigma l = l + \langle l \rangle$ – сумма длин подводящих проводов (имеющих то же сечение, что и шина индуктора) и длины средней линии индуктора;

$\langle l \rangle = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot N$ – длина средней линии индуктора с *N*=16 витков;

r — радиус индуктора до средней линии (без учета изоляции она равна $9{,}75 \cdot 10^{-3}$ м).

Подставив табличные значения ($\rho_{меди}$= $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) и конструкторско-технические данные (*S* = 3·6 = 18 мм^2 = $18 \cdot 10^{-6}$ м^2; *l* = 2·300 = 600 мм = 0,6 м; <*l*>=$2 \cdot 3{,}14 \cdot 9{,}75 \cdot 10^{-3} \cdot 16$=0,9797м) в формулу (1), получим значение активного сопротивления *R* = 1,5 мОм.

Индуктивность катушки определяется формулой, полученной в [6]:

$$L = \mu \mu_0 \pi r^2 N^2 / l_0, \qquad (2)$$

где μ – магнитная проницаемость материала заготовки (для больших значений напряженности порядка 3);

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная в системе СИ;

r — внутренний радиус индуктора (без изоляции 6,75 мм = $6{,}75 \cdot 10^{-3}$ м);

N=16 – число витков индуктора;

l_0=60мм=0,06 м – длина рабочей зоны индуктора.

Подставив в (2) табличные и конструкторско-технические данные, получим расчетную величину индуктивности *L* = 2,3 мкГн.

Для обеспечения точности моделирования, расчет индуктивности *L* необходимо заменить измерением, так как при расчетах трудно учесть все потери энергии магнитного потока и влияние, которое оказывает внесение режущего инструмента (сверла) в качестве сердечника индуктора.

Измерение выполним с помощью измерителя *L, C, R* цифрового Е7-12 с устройством присоединительным Е7-12. Измерение показало, что индуктивность индуктора с загруженным сверлом диаметром 10 мм равна: *L* = 1,454 мкГн.

Сравнивая значения индуктивности, полученных на основе измерений и расчетов, приходим к выводу, что рассеяние магнитного потока и присутствие сердечника сложной формы существенно влияют на параметры процесса МИО.

Для получения 3D модели инструмента (сверла) выполнено его сканирование на 3D сканере NIKON ALTERA 7.5.5 в УО БГАА. После сканирования построена 3D модель с созданием сетки поверхности (автоповерхности). В качестве окружающей среды при моделировании был выбран атмосферный воздух при нормальных условиях (рисунок 5).

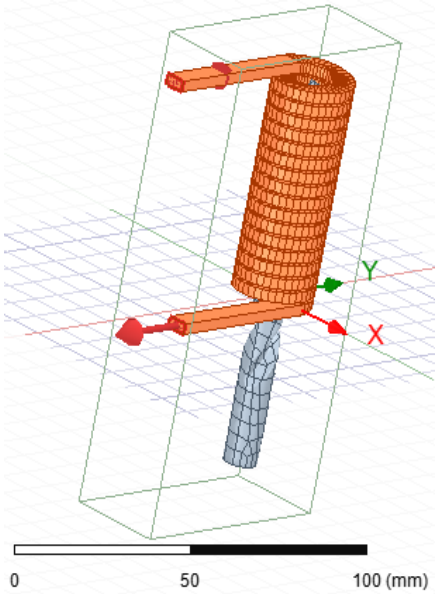


Рисунок 5 – 3D система «индуктор-изделие» в воздушной среде

Материал данного сверла – сталь Р6М5 (аналог HSS) отсутствует в библиотеке материалов программных модулей ANSYS. В качестве подходящего материала для моделирования и последующего анализа выбрана сталь 1010 (аналог Ст.10), в связи с наиболее полным описанием ее свойств, в частности, наличием зависимости изменения магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля (рисунок 6).

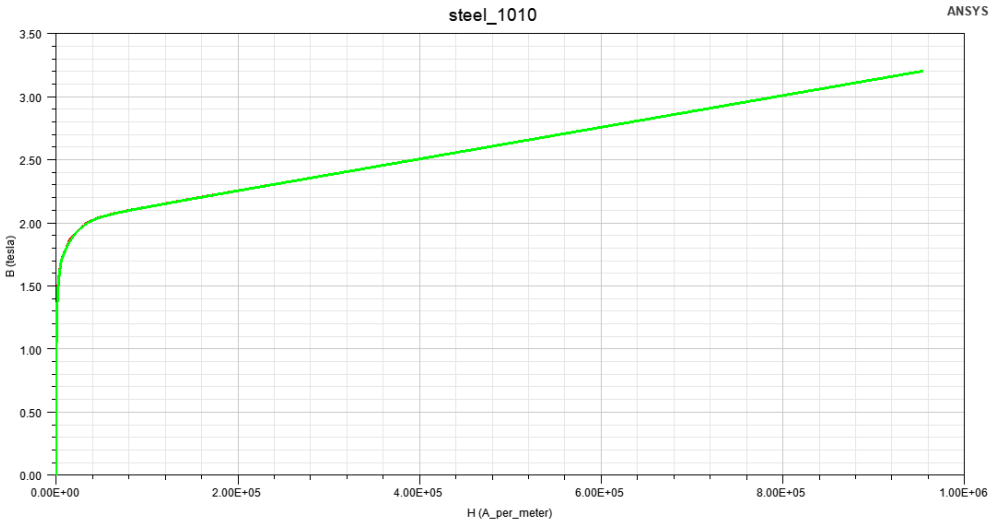


Рисунок 6 – Зависимость магнитной индукции *B* (магнитной проницаемости μ) от напряженности магнитного поля *H* для стали 1010, согласно библиотеке материалов ANSYS

Моделирование выполнялось с использование двух основных блоков ANSYS: Ansys Electronics Desktop (Maxwell) [7] – модуль для электромагнитного анализа (моделирование разряда при МИО и индукционных токов в изделии) и Ansys Transient Thermal [8] – модуль для расчета тепловых процессов (нагрев сверла при разряде конденсатора установки МИО через индуктор и остывание между повторными разрядами) (рисунок 7).

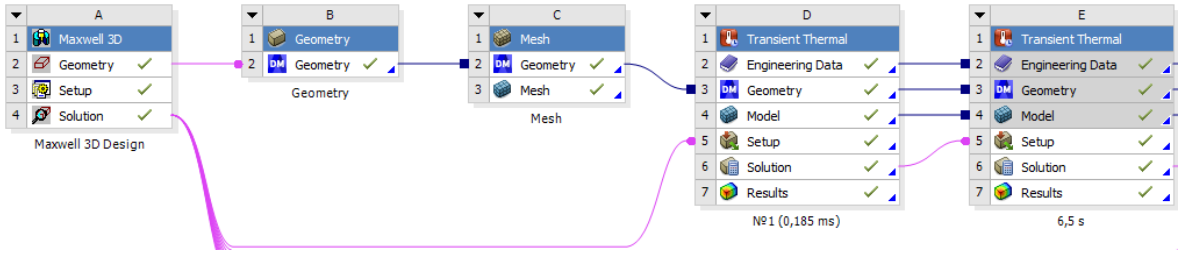
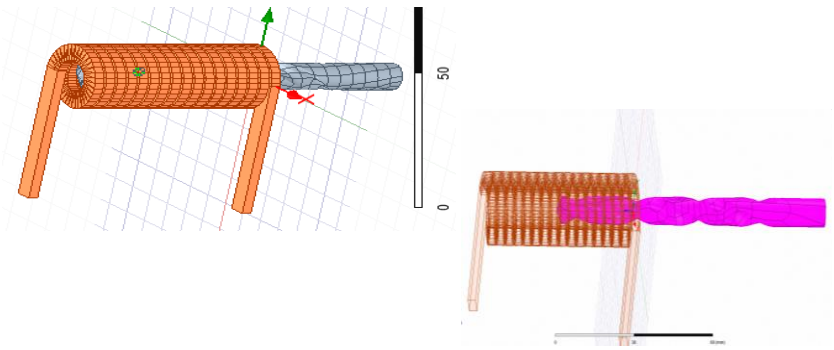


Рисунок 7 – Схема проекта в Ansys Workbench для моделирования 1 цикла процесса МИО

Моделирование выполним для двух вариантов взаимного расположения индуктора и сверла: 1. с полной загрузкой (сверло устанавливается на всю длину индуктора) и 2. с половинной загрузкой (сверло режущими кромками устанавливается в центральной части индуктора на середине) (рисунок 8). Данные варианты расположения индуктора и сверла используются для определения наиболее эффективного способа обработки боковой поверхности (режущей ленточки) и режущих кромок на торцевой части сверла.



а) б)

Рисунок 8 – Взаимное расположение индуктора и сверла: (а) с полной загрузкой, (б) с половинной загрузкой

Исходными данными для моделирования являются основные электрические параметры индуктора (активное сопротивление R и индуктивность L), рассчитанные по (1) и измеренные выше. Также задан закон изменения напряжения при разряде конденсаторной батареи на индуктор:

$$U = U_0 e^{-\beta \cdot t} \cdot \cos(\omega \cdot t), \quad (5)$$

где U_0 – начальное амплитудное значение напряжения;

β – коэффициент затухания;

t – время моделирования;

$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ – угловая частота;

f – частота затухающих колебаний.

Начальное амплитудное значение напряжения $U_0 = 11200$ В, согласно таблицы 1 для энергии 9,9 кДж (энергия обработки) является напряжением заряда конденсаторной батареи. Теоретическое значение коэффициента затухания β принимается равным отношению $R/2L$. Но это значение не учитывает потери энергии, связанные с рассеиванием магнитного потока и нагревом заготовки. Поэтому в данном случае значение β определено экспериментально и равно 11000, чтобы получить до 3 периодов (T) затухающих колебаний, как в реальных установках МИО (см. рисунок 10, а – измеренная осциллограмма разрядного импульса, содержащая 2 периода затухающих колебаний).

Частота затухающих колебаний f зависит от конструктивных особенностей установки для МИО и используемого с ней индуктора. Так, модернизированная

установка МИУ-2 (МИП-18) с индуктором 60х13 мм, согласно технической документации, работает на частоте 15кГц.

Время моделирования *t* выбирается равным времени релаксации переходного процесса в цепи конденсатор-индуктор-заготовка и составляет 3 периода, что обеспечивает достаточную для анализа точность результатов.

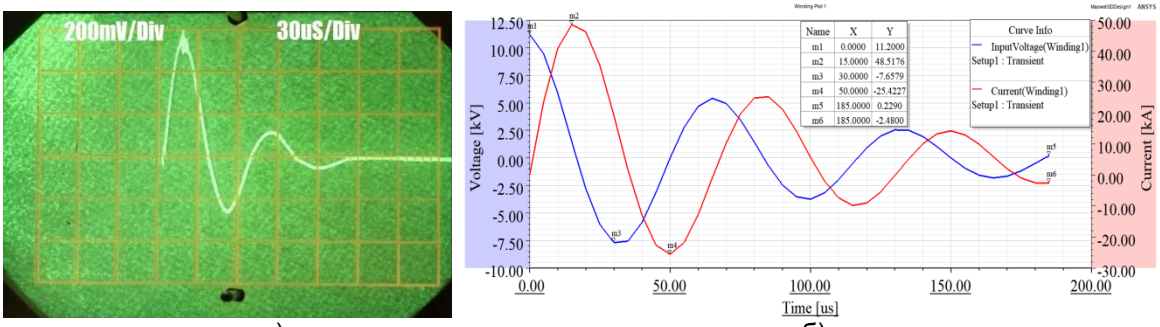
Разрядный ток в индукторе при помещении в него сверла рассчитывается в процессе моделирования, как и величина реактивного сопротивления индуктора на указанной частоте.

Таким образом окно с исходными данными для моделирования в программе Ansys Electronics Desktop (Maxwell) представлено на рисунке 9.

Name	Value	Unit	Evaluated Value
Name	Winding1		
Type	Winding Group		
Winding Type	Voltage		
IsSolid	Solid		
Initial Current	0	kA	0kA
Resistance	1.5	mOhm	1.5mOhm
Inductance	1.454	uH	1.454uH
Voltage	11200*exp(-11000*time)*cos(2*pi*15000*time)		*****
Number of Parallel Branches	1		1

Рисунок 9 – Исходные данные для моделирования

3. Электродинамические расчеты для определения пространственного распределения индукционных токов и магнитных полей по поверхности инструмента. В результате моделирования получены характеристики переходного процесса разряда конденсатора на индуктор. Результаты представлены в виде графиков затухающих колебаний тока (*I*) и напряжения (*U*) (рисунок 1, б). Величина сдвига фаз между током (*I*) и напряжением (*U*) порядка 90° (*T*/4), что говорит об индукционном характере затухающих колебаний ввиду малого значения активного сопротивления (1,5 мОм) относительно реактивного (137 мОм) на частоте 15 кГц. Процесс затухания происходит за время 3*T*, что с учетом равенства *T*=1/*f*, при *f*=15 кГц, составляет 200 мкс (при моделировании тепловых процессов расчет будет производиться до времени 185 мкс, так как основное воздействие тока разряда ограничено этим временем, что позволит сократить количество расчетных точек).

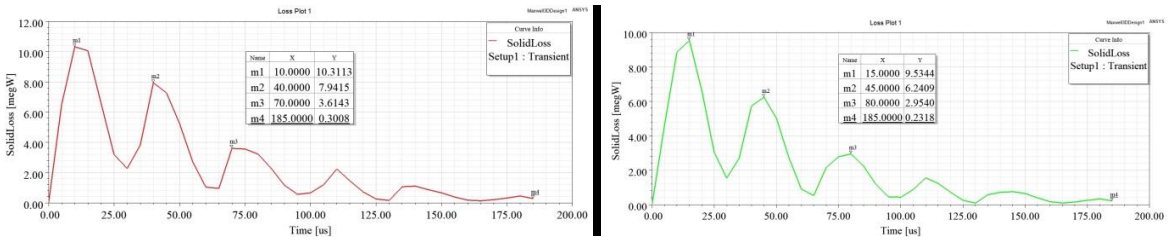


а) б)

Рисунок 10 – Переходной процесс разряда в индукторе: а) разряд в индукторе, измеренный поясом Роговского [9]; б) переходной процесс, полученный в результате моделирования в виде графиков затухающих колебаний тока (*I*) и напряжения (*U*)

Согласно расчетам, (см. рисунок 10, б) амплитуда тока разряда достигает 48,5 кА в момент времени 15 мкс.

При этом мощность потерь в системе «индуктор-заготовка» достигают 10,3 МВт (для полной загрузки сверла) и 9,5 МВт (для половинной загрузки сверла) (рисунок 11).



а) б)

Рисунок 11 – График зависимости мгновенной мощности в системе «индуктор-заготовка»: (а) для полной загрузки сверла; (б) для половинной загрузки сверла

При половинной установке сверла потери несколько снижаются, ввиду меньшего количества металла, загружаемого при обработке и, соответственно, меньшему количества энергии, затраченной на его обработку.

Для дальнейшего анализа введем две линии вдоль длины сверла, расположенные на разной глубине (рисунок 12). Одна на глубине *h*=0,1мм от поверхности (максимальный упрочненный слой при МИО) и вторая на глубине *h*=4мм от поверхности (проходящая по канавке сверла).

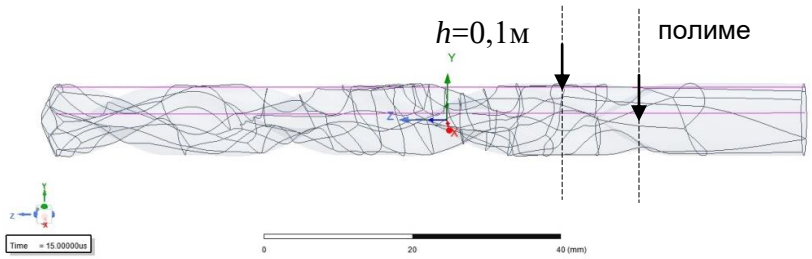
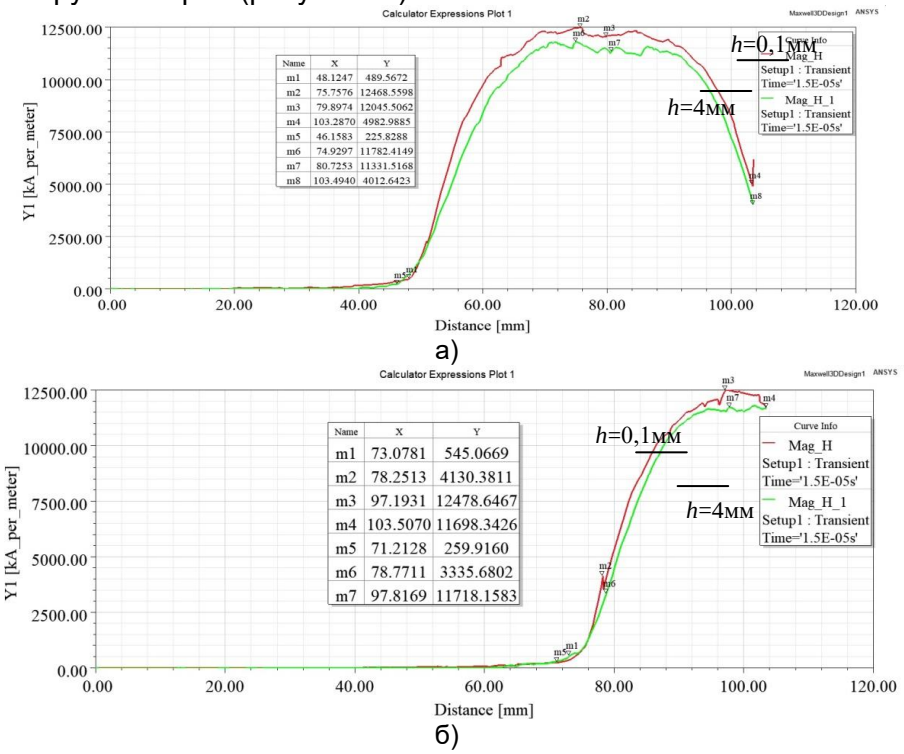


Рисунок 12 – Линии для построения графиков изменения физических величин вдоль длины сверла на глубине 0,1 мм и 4 мм

Получены графики распределения напряженности магнитного поля вдоль линий на глубине *h*=0,1мм (скин-слой) и *h*=4мм (канавка) от поверхности для полной и половинной загрузки сверла (рисунок 13).



а)

б)

Рисунок 13 – Напряженность магнитного поля вдоль длины сверла на глубине 0,1 мм и 4 мм: (а) с полной загрузкой сверла; (б) с половинной загрузкой сверла

Напряженность магнитного поля у поверхности сверла *(h*=0,1мм) достигает $H_{полн}$=1,247·10^7 [А/м] – при полной загрузке сверла (рисунок 13, а) и $H_{центр}$=1,248·10^7 [А/м] – при половинной загрузке сверла (рисунок 13, б); а на глубине (*h*=4мм) достигает $H_{к.полн}$=1,178·10^7 [А/м] – при полной загрузке сверла (рисунок 13, а) и $H_{к.центр}$=1,172·10^7 [А/м] – при половинной загрузке сверла (рисунок 13, б). Анализ графиков (рисунок 13, а, б) показывает, что величина напряженности магнитного поля у поверхности сверла *(h*=0,1мм) в пиковых моментах оказывается выше, чем в канавке сверла (*h*=4мм), что связано с затуханием переменного магнитного поля по мере удаления от рабочей поверхности индуктора (увеличение воздушного зазора). Графики зависимостей *H* у поверхности носят ступенчатый характер, что связано с переменным профилем поверхности режущего инструмента (сверла, фрезы, метчики).

Распределение величины напряженности магнитного поля по длине индуктора не равномерное и зависит от положения обрабатываемой точки (точка наблюдения) относительно торцов индуктора [6] (рисунок 14).

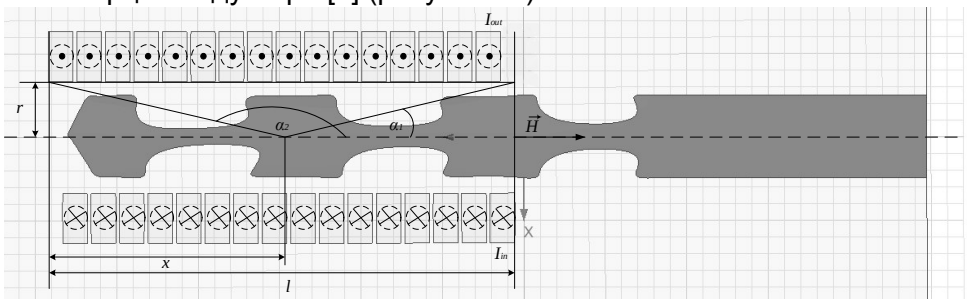


Рисунок 14 – Расположение точки наблюдения на расстоянии *x* от края индуктора длиной *l* и радиуса *r*

Напряженность поля индуктора конечной длины, выразим формулой (6):

$$H = \frac{I \cdot N}{2 \cdot l}(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2), \tag{6}$$

где *I* – ток возбуждения индуктора;

N – количество витков индуктора;

l – длина индуктора;

α_1, α_2 – углы между осью индуктора и радиус-вектором, проведенным из рассматриваемой точки к концам индуктора;

r – радиус индуктора.

Угол α_1 найдем рассмотрев треугольник, образованный сторонами *r*, (*l*-*x*):

$$\alpha_1 = \operatorname{arctg}\frac{r}{l - x}, \tag{7}$$

где *x* – расстояние от края индуктора до точки наблюдения (измерения).

Соответственно угол α_2 равен (8):

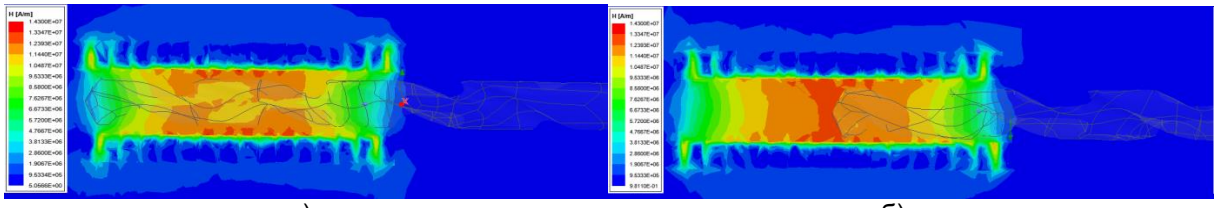
$$\alpha_2 = 180° - \operatorname{arctg}\frac{r}{x}. \tag{8}$$

Подставим (7), (8) в (6), с учетом тождества, $\cos(\operatorname{arctg}\alpha) = \frac{1}{\sqrt{1+\alpha^2}}$, получим уравнение для напряженности магнитного поля в точке наблюдения:

$$H = \frac{I \cdot N}{2 \cdot l}(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2) = \frac{I \cdot N}{2 \cdot l}\left[\frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{r}{l-x}\right)^2}} + \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{r}{x}\right)^2}}\right]. \tag{9}$$

Таким образом, по графикам представленным на рисунке 13 и на основании формулы (9) можно сделать вывод, что для обработки боковой поверхности (режущей

ленточки) необходимо использовать вариант с полной загрузкой (сверло устанавливается на всю длину индуктора), а для обработки режущих кромок, более эффективно устанавливать сверло режущими кромками в центральной части индуктора (на середине) (рисунок 15).



а) б)

Рисунок 15 – Илюстрация распределение напряженности магнитного поля в индукторе: (а) с полной загрузкой сверла, (б) с половинной загрузкой сверла

Плотность вихревого индукционного тока $j = I / \Delta S$ зависит от характеристик материала обрабатываемого изделия, его геометрических параметров и режимов обработки МИО следующим образом, см. [6]:

$$j = \frac{\mu\mu_0 S}{\rho < l >} \frac{dH}{dt}, \qquad (10)$$

где μ – магнитная проницаемость материала заготовки;

$\mu_0=4\pi\cdot10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная в системе СИ;

S – площадь протекания вихревого тока;

ρ – удельное сопротивление материала заготовки;

$< l >= 2\pi(r - 0,5\Delta r)$ – длина средней линии, соответствующей области протекания тока;

r – радиус заготовки в цилиндрическом индукторе.

Из формулы (10) видно, что с увеличением скорости изменения напряженности магнитного поля dH/dt, создаваемого индуктором, и при увеличении площади поперечного сечения заготовки S, расположенной перпендикулярно полю, а также при большом значении относительной магнитной проницаемости μ (заготовка выполнена из магнитного материала), плотность индукционного тока возрастает. Следовательно, при полной загрузке сверла в индуктор (больше площадь протекания вихревого тока S) величина плотности индукционного тока будет выше, чем у варианта с половинной загрузкой сверла, соответственно $J_{полн}=1,587\cdot10^9$[А/м^2] и $J_{центр}=1,389\cdot10^9$[А/м^2] (рисунок 16).

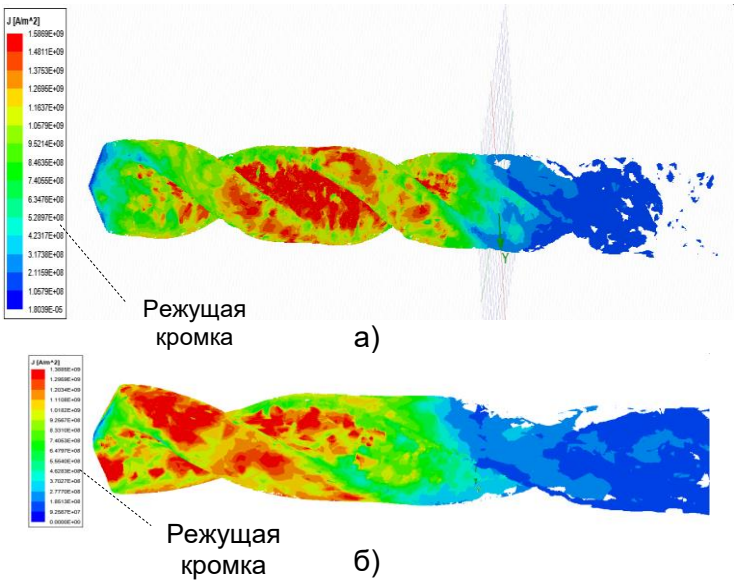
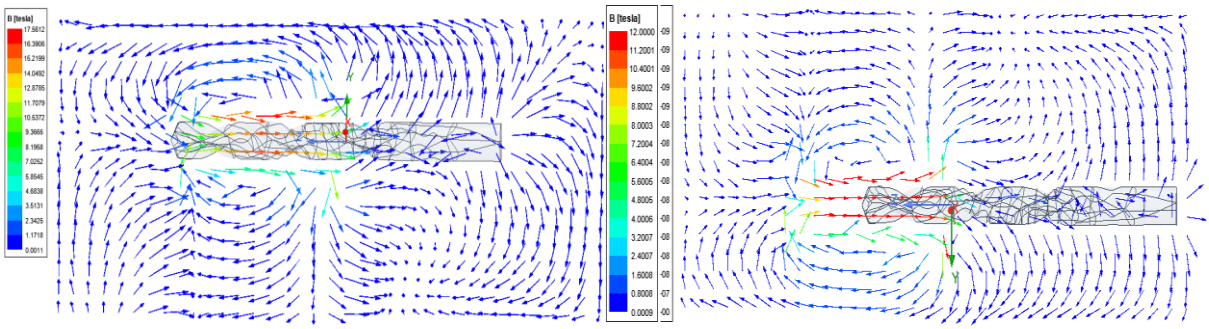


Рисунок 16 – Распределение плотности индукционного тока по объему: (а) с полной загрузкой сверла, (б) с центральной загрузкой сверла

Значение плотности индукционного тока больше (по всей площади протекания индукционного тока) у варианта с полной загрузкой сверла, но режущие кромки лучше обрабатываются при половинной загрузке сверла (рисунок 16), что обосновано выше.

Линии магнитного поля индуктора проходят вдоль заготовки [4,10] (рисунок 17), изменяя направление вектора магнитного поля при изменении знака разрядного синусоидального тока (см. рисунок 10, б).



а) б)

Рисунок 17 – Векторное изображение силовых линий магнитного поля индуктора: (а) с полной загрузкой сверла, (б) с половинной загрузкой сверла

Анализ рисунка 17 показывает: при половинной загрузке сверла (рисунок 17,б) происходит сильное рассеивание магнитного потока, за счет более выступающей части магнитопровода (сверла) из индуктора, что ослабляет величину силы магнитного потока, по сравнению с вариантом полной загрузке сверла (рисунок 17, а).

Воздействие внешним магнитным полем на заготовку приводит к появлению в ней вихревых индукционных токов (токов Фуко). При этом линии тока представляют собой замкнутые линии, повторяющие форму периметра заготовки и расположенные в плоскостях, перпендикулярных силовым линиям магнитного поля индуктора (рисунок 18). Скин-эффект проявляется в сильном ослаблении силы индукционного тока вглубь изделия.

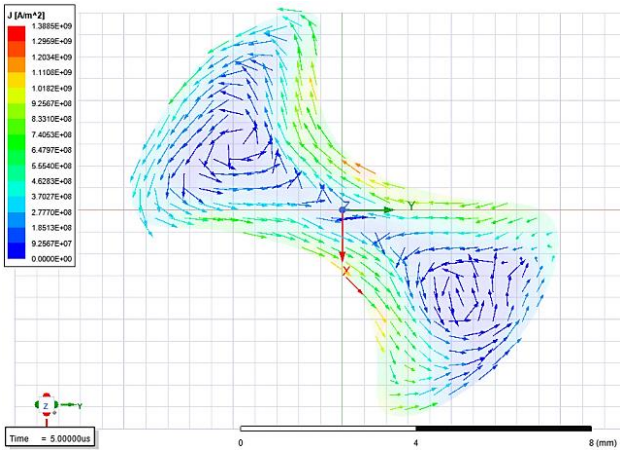


Рисунок 18 – Векторное изображение линий индукционного тока в продольном сечении сверла

Наибольшую величину плотность индукционного тока, имеет в канавке сверла, так как циркуляция тока происходит по контуру, периметр которого минимален (по условному цилиндру в центре сверла) (рисунок 19).

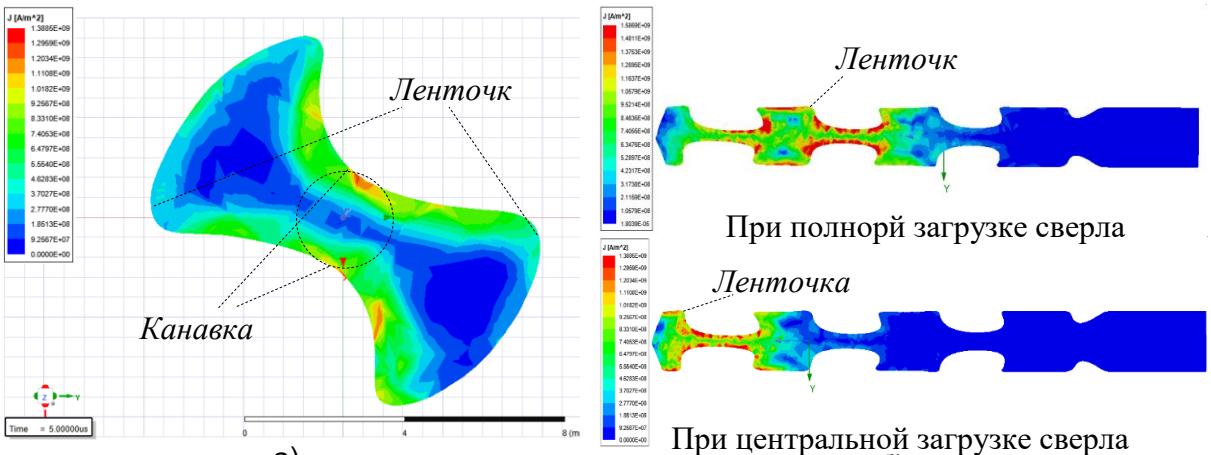


Рисунок 19 – Распределение плотности индукционного тока по сечению сверла:
(а) поперечному, (б) продольному

При протекании индукционного тока по периметру поперечного сечения заготовки, энергетически выгодным является огибание им острых углов (в области режущей кромки, режущей ленточки) по объему внутри заготовки. Следовательно, эти участки подвергаются меньшему воздействию при МИО, что может являться предохраняющим фактором от перегрева и отпуска закаленного металла.

4. Расчет распределения температуры по поверхности инструмента (сверла) в процессе МИО. Для оценки температуры нагрева обрабатываемого инструмента от протекания вихревых индукционных токов, импортируем данные, полученные при моделировании в модуле для электромагнитного анализа Ansys Electronics Desktop (Maxwell), в модуль для расчета тепловых процессов Ansys Transient Thermal (см. рисунок 7).

Тепловые процессы будем моделировать для двух основных временных интервалов:

1. нагрев сверла в процессе разряда в индукторе при МИО (185мкс – основное время воздействия разрядного тока (см. рисунок 10,б));

2. остывание сверла во время заряда конденсаторной батареи для повторного цикла МИО (6,5с – время заряда до энергии 9,9кДж (см. таблицу 1)).

При моделировании тепловых процессов температура распределялась по объему инструмента пропорционально распределению плотности индукционного тока в квадрате с генерацией тепла вокруг условного цилиндра в центре сверла (рисунок 20).

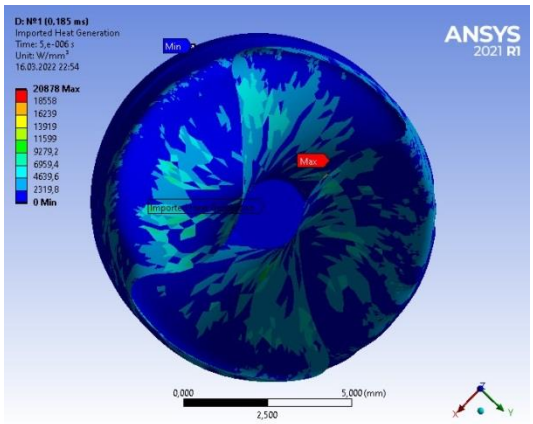


Рисунок 20 – Распределение тепловой энергии по поверхности сверла вокруг условного цилиндра в центре сечения

При полной загрузке сверла воздействие первого разряда МИО длительностью 185мкс приводит к нагреву (начальная температура 22°С) до температуры 203°С в

канавке сверла, порядка до 50°С на ленточке, а на режущих кромках в среднем до 36,5°С (рисунок 21, а, б).

При половинной загрузке сверла воздействие первого разряда МИО длительностью 185мкс приводит к нагреву с начальной температуры 22°С до температуры 121°С в канавке сверла, на ленточке в среднем до 41°С, а на режущих кромках порядка до 115°С (рис.4, в, г).

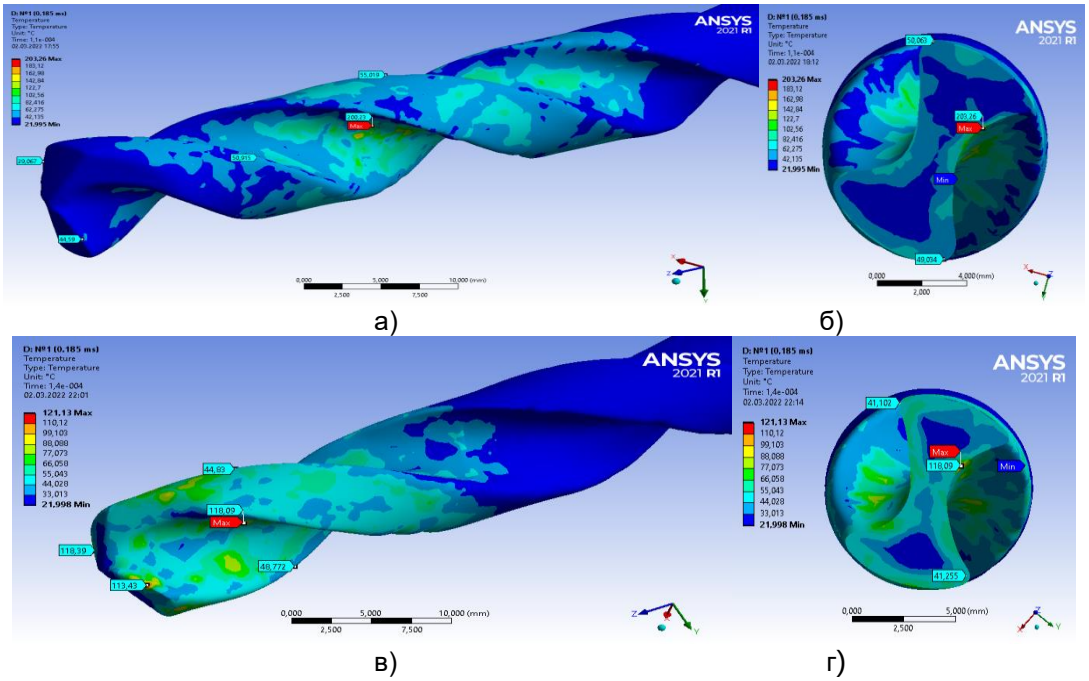
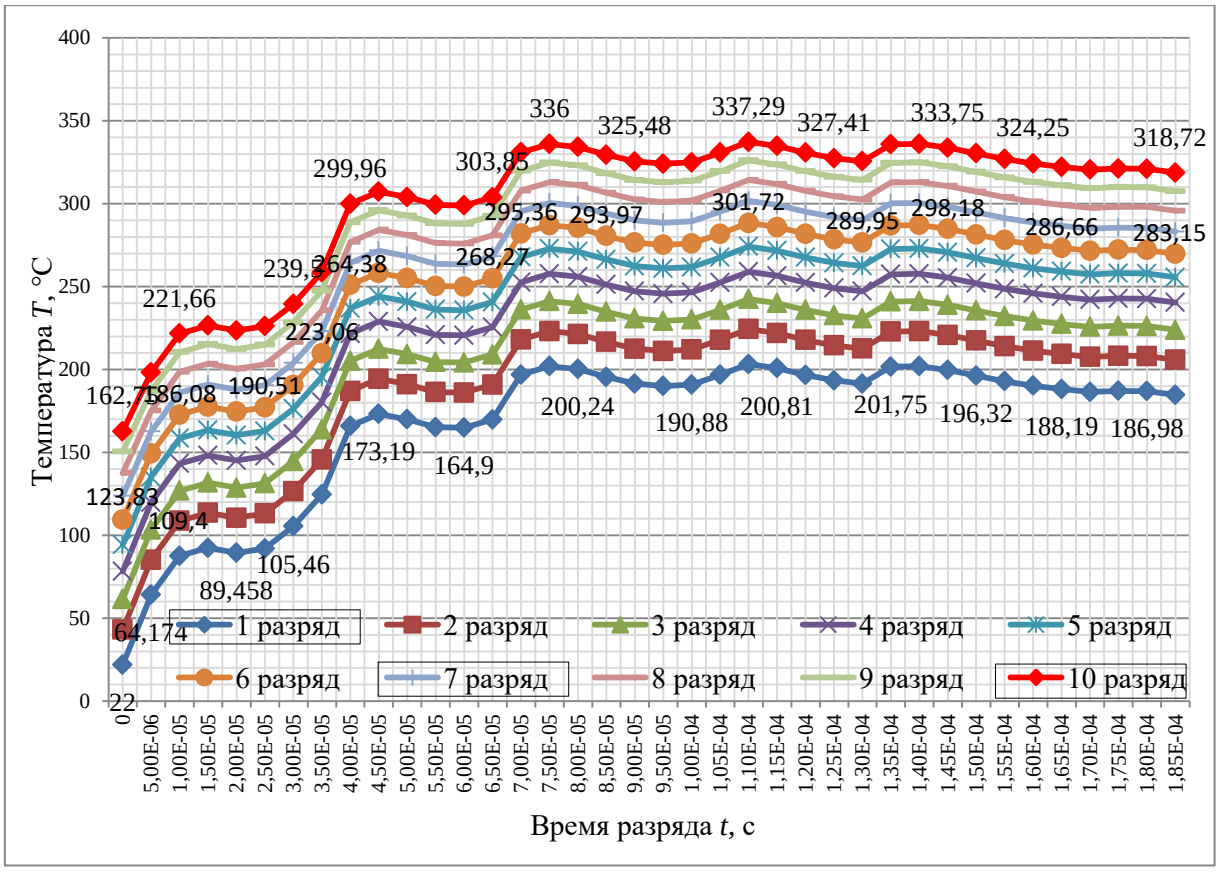


Рисунок 21 – Распределение температуры (первый разряд) при полной загрузке сверла: а) по поверхности, б) по поперечному сечению; при половинной загрузке сверла: в) по поверхности, г) по поперечному сечению

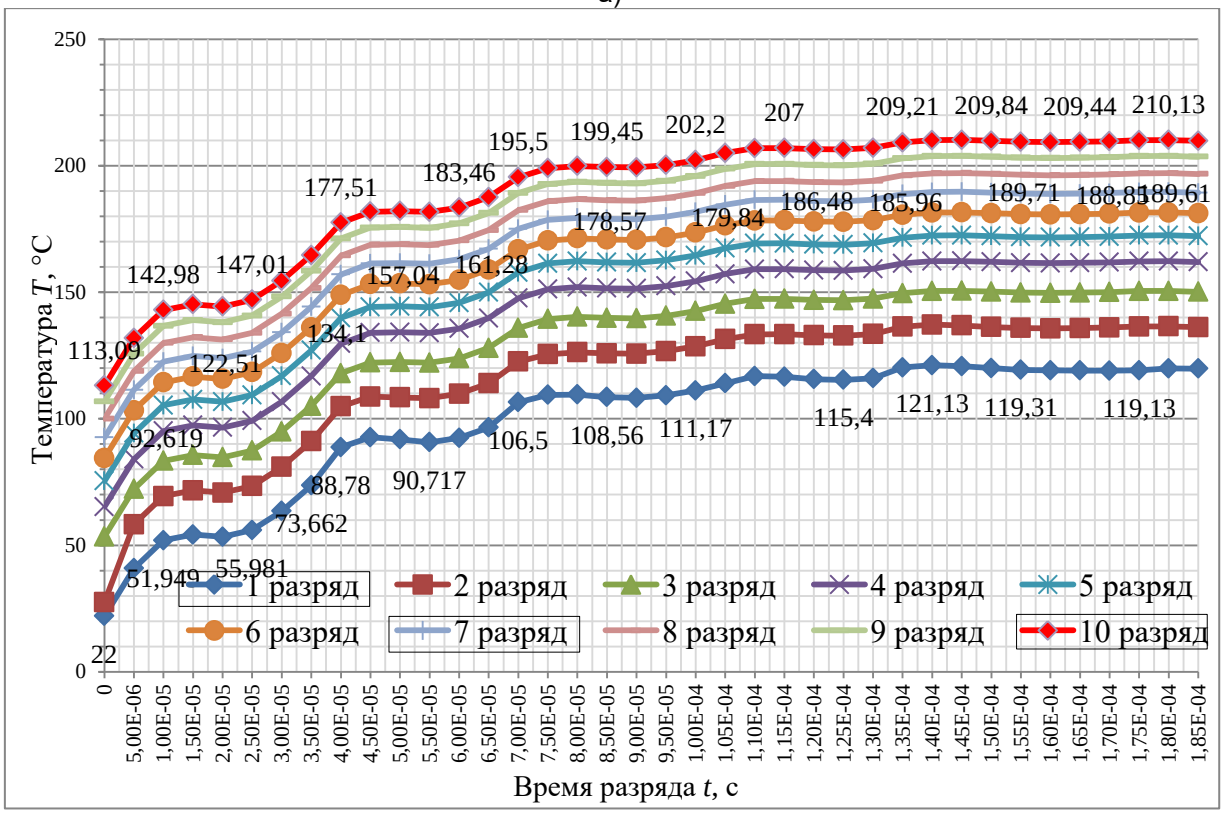
Наибольший нагрев происходит локально, в объеме неоднородностей, а именно в местах дефектов кристаллической решетки или посторонних включений (коррозия, области естественного старения, деформация), однако процессы, происходящие в объемах размером порядка микрометра, не могут быть промоделированы средствами ANSYS. Теплота из локально нагретых областей переходит в объём и усредняется по объему в течение порядка 1 мс, вследствие высокой теплопроводности материала сверла. Затем следует процесс остывания сверла во время заряда конденсаторной батареи для повторного цикла МИО (6,5с). При этом температура поверхности изделия начинает уменьшаться за счет теплообмена уже не между областями сверла, а за счет теплового излучения, молекулярного теплообмена и конвекции окружающей среды, что учтено при моделировании.

Моделирование выполнено для 10 циклов (1 цикл: разряд длительностью 185мкс; и остыванием в течении времени 6,5 с, при котором происходит зарядка). После каждого разряда температура изделия повышается, поскольку в процессе остывания температура изделия не достигает начального значения. То есть, реализуется повторно-кратковременный процесс нагревания, при котором каждый последующий разряд моделируется с начальной температурой, которая равна остаточной температуре предыдущего цикла.

Результаты представлены в виде графиков зависимости максимальной температуры нагрева (в канавке) от времени разряда (рисунки 22, а, б) для двух вариантов взаимного расположения индуктора и сверла: 1. с полной загрузкой (сверло устанавливается на всю длину индуктора) и с половинной загрузкой (сверло режущими кромками устанавливается в центральной части индуктора на середине).



а)



б)

Рисунок 22 – Зависимость максимальной температуры нагрева от времени разряда: (а) при полной загрузке сверла; (б) при половинной загрузке сверла

Так как в процессе обработки нагреву подвергается не только сверло, но и индуктор, то с целью недопущения его выхода из строя (теплового пробоя изоляции) и

сокращения циклов МИО, целесообразно предусмотреть предварительный нагрев обрабатываемого изделия до безопасной начальной температуры. Величина предварительного нагрева должна быть выбрана с учетом последующего нагрева от воздействия циклов МИО, и не должна приводить к нагреву до температур вторичной рекристаллизации, и отпуску закаленного металла.

Следовательно, анализ распределение температур по поверхности сверла в процессе МИО подтверждает сделанные выше выводы, что для обработки боковой поверхности (режущей ленточки) необходимо использовать вариант с полной загрузкой (сверло устанавливается на всю длину индуктора), а для обработки режущих кромок, более эффективно устанавливать сверло режущими кромками в центральной части индуктора (на середине).

5. Расчет давления магнитного поля на поверхность инструмента и оценка возможности его упрочнения. Температура, полученная при моделировании, недостаточна для наступления рекристаллизационных процессов в нормальных условиях. Температуру рекристаллизации принято считать 0,3-0,45$T_{пл}$ [11], следовательно, для стали Р6М5 ($T_{пл}$ = 1300-1400°С) она составляет ≈ 600°С. Однако надо учесть, что МИО является комплексным видом высокоэнергетического воздействия. Оно включает эффект как от воздействия температуры, так и от созданного давления, за счет ‘импульсного электромагнитного поля.

При разряде батареи конденсаторов на индуктор, в помещенной в нем заготовке возникает индукционный ток. По закону электромагнитной индукции, направление индукционного тока препятствует изменению потока вектора магнитной индукции через поперечное сечение заготовки [12]. Возникающие при этом механические усилия деформируют боковую поверхность заготовки [10].

В условиях МИО пренебрежение касательными к поверхности металла, составляющими силы давления, справедливо в большинстве случаев [4,13,14]. Следовательно, на боковую поверхность цилиндрической заготовки, выполненной из металла с высокой проводимостью, действуют только перпендикулярные к поверхности силы давления, обусловленные плотностью энергии магнитного поля.

В случае цилиндрической заготовки распределение напряженностей магнитного поля вне и внутри нее определяет суммарное давление p на боковую поверхность по формуле из [15]:

$$p = \frac{\mu_0 \cdot \left(H_0^2 - \mu \cdot H_{\Delta r}^2\right)}{2}, \qquad (11)$$

где μ — магнитная проницаемость материала заготовки;

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнитная постоянная в системе СИ;

H_0 – напряженность магнитного поля на поверхности;

$H_{\Delta r}$ — напряженность магнитного поля внутри заготовки на расстоянии Δr от поверхности.

Далее рассматривается магнитный материал (сталь 1010), μ>1 (зависимость см. на рисунке 6). Так как толщина заготовки больше, чем глубина проникновения магнитного поля (скин-слоя в данном материале при данной частоте), $H_{\Delta r}$= 0 и давление на слои вблизи боковой поверхности будет максимальное. При этом формула (11) преобразуется следующим образом:

$$p = \frac{\mu_0 \cdot H_0^2}{2}. \qquad (12)$$

Так давление на поверхность заготовки в центре индуктора, на основании результатов моделирования распределения напряженности (см. рисунок 15, а:

$H_{бок}$=1,43·10^7 [А/м] на боковой поверхности сверла и $H_{кан}$=1,24·10^7 [А/м] в канавке сверла), достигает по (12) до $p_{бок}$=12,84·10^7[Па]≈130[МПа] и $p_{кан}$≈72 [МПа], соответственно. Сравнивая с условным пределом текучести для быстрорежущей стали Р6М5 (σ=500 МПа при температуре 200 °С), можно говорить о безопасности применения МИО в отношении быстрорежущих сталей, а соразмерность значений давления и предела текучести говорит о возможности проведения обработки закаленных сталей. Что, в сочетании с повышением температуры (до 300°С локально уже при 7 разрядах), приводит к упрочнению изделия, структурно фазовым превращениям, а при применении предварительного нагрева и к рекристаллизационным процессам с образованием мелкозернистой однородной структуры [16].

Считая, что в рабочем зазоре поле однородно, а вне его поле отсутствует, для полной энергии W_L и давления p получим следующие выражения:

$$W_L = \frac{\mu_0 \cdot H^2}{2} \cdot S \cdot \Delta; \quad (13)$$

$$p = \frac{W_L}{S \cdot \Delta}, \quad (14)$$

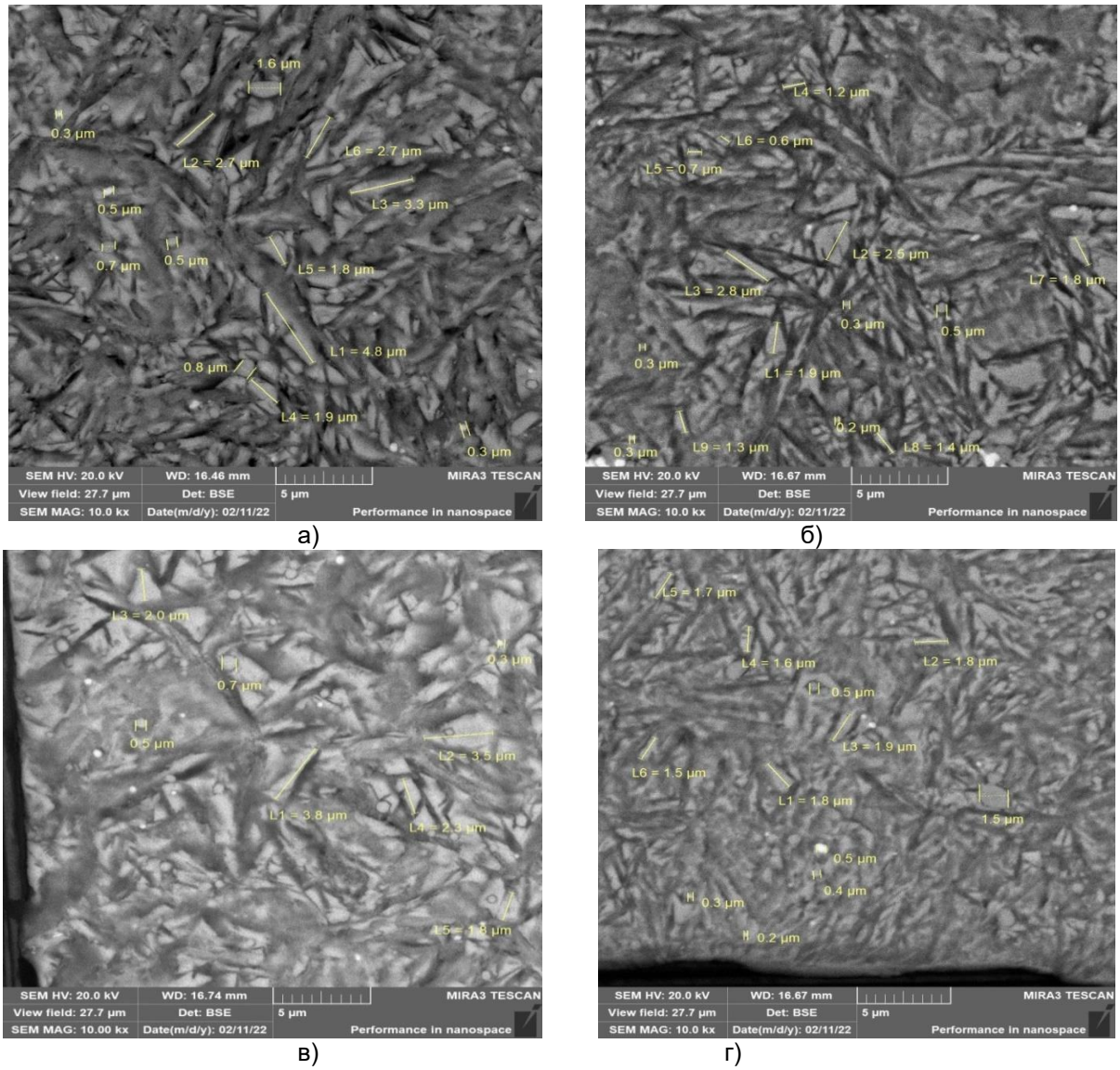
где Δ – толщина рабочего зазора индуктора, по порядку величины равная порядку величины толщины скин-слоя.

Из формул (13) и (14) следует, что максимальная эффективность процесса обработки (обеспечение высокого давления при минимизации энергии импульса) будет достигаться для малых значений Δ. Этого можно достигнуть, увеличивая скорость нарастания импульса магнитного поля. В работе [10] также установлено, что чем меньше толщина рабочего зазора, тем больше напряженность магнитного поля вблизи боковой поверхности заготовки, и больше эффективность процесса. Поэтому наибольший эффект наблюдается на тех участках стального изделия правильной цилиндрической формы, которые расположены наиболее близко к индуктору при обработке МИО. Это подтверждается ранее опубликованными [15] результатами исследования микротвердости, подтверждающими, что в точках, наиболее близких к индуктору, наблюдается увеличение микротвердости *HV*, что связано с образованием α-фазы в результате МИО на поверхности вблизи индуктора.

6. Исследование изменения микроструктуры образцов из быстрорежущей стали с проведением рентгеноспектрального анализа и оценкой изменения области когерентного рассеивания. Выполнена магнитно-импульсная обработка шлифов из сверла диаметром 10 мм (сталь Р6М5) серией из 7 импульсов с энергией 9,9 кДж. Исследование микроструктуры образцов до обработки и после проводили на сканирующем электронном микроскопе с проведением рентгеноспектрального анализа. Тип используемого детектора, увеличение и другие параметры съемки указаны в информационной строке в нижней части каждого кадра (рисунок 23).

Результаты исследования микроструктуры показали измельчение мартенситных игл (пластин) как в канавке сверла (рисунок 23 а, б), так и на режущей ленточке (рисунок 23 в, г).

В результате МИО крупные карбидные фазы не изменили своего размера, рост числа дисперсных карбидов слабовыражен и не может быть основанием для увеличения твердости закаленного металла.



а) б)

в) г)

Рисунок 23 – Микроструктура исходного и обработанного образцов: (а – исходный), (б – обработанный) в канавке сверла; (в – исходный), (г – обработанный) на режущей ленточке

Заметно наблюдается разрушение мартенситной структуры вблизи обработанной поверхности на глубину 5-10 мкм (рисунок 24).

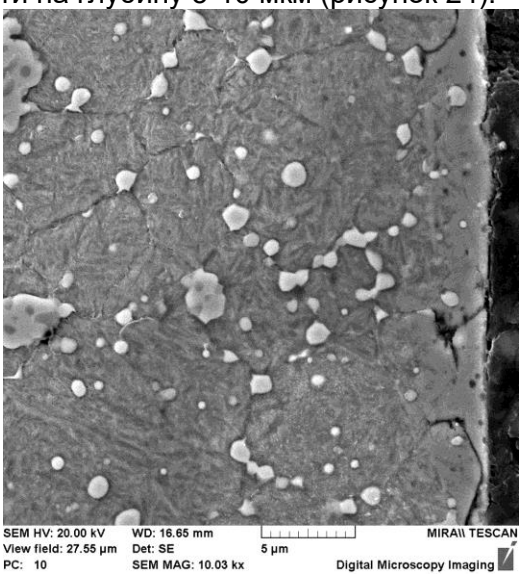


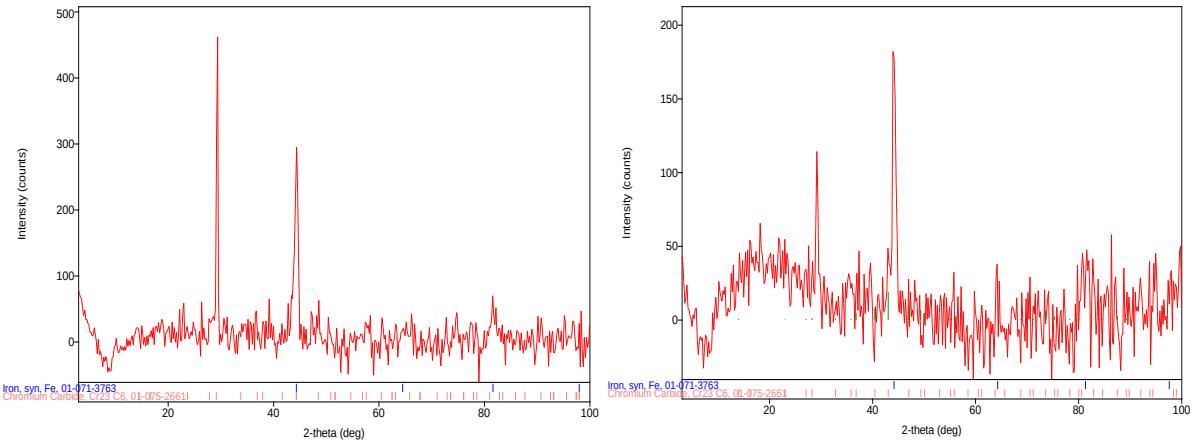
Рисунок 24 – Однородный слой в микроструктуре стали Р6М5 на глубине 5-10 мкм после МИО

При этом в результате МИО происходит образование однородной мелкодисперсной, частично слоистой структуры. Переход от мартенситной структуры к однородной мелкодисперсной происходит резко.

Механизм измельчения мартенсита в канавке свела при МИО связан с воздействием высокой температуры (до 300°С локально уже при 7 разрядах) за счет большей плотности вихревых индукционных токов, а также за счет действия давления магнитного поля $p_{кан}$≈72[МПа] (результат численных расчетов).

Измельчение мартенсита на режущей ленточке проходит при более низкой температуре (порядка 200°С при 7 разрядах), что связано с меньшей плотностью вихревых индукционных токов в углах профиля сверла (режущие ленточки). Однако из-за близкого расположения режущих ленточек к рабочей поверхности индуктора на них действует давление порядка $p_{бок}$≈130[МПа] (результат численных расчетов), что приводит, как правило, к приросту твердости в большей степени, чем в канавке сверла.

Рентгеноспектральный анализ показал уширение дифракционных линий по Fe после проведения МИО образцов (рисунок 25).



а) б)

Рисунок 25 – Рентгенограммы дифракционных линий железа (Fe) и карбида хрома ($Cr_{23}C_6$) до и после МИО: (а) исходный, (б) обработанный

Следовательно, произошло уменьшение области когерентного рассеивания (ОКР) (измельчение кристаллитов Fe) [17]. Согласно таблице 2 размер ОКР по Fe уменьшился с 415А до 236А. При этом уменьшается процент остаточных напряжений, структура металла становится дисперсной и однородной, что приводит к улучшению эксплуатационных характеристик изделий.

Таблица 2 – Размер ОКР, % микронапряжений, плотность дислокаций по железу (Fe) и карбиду хрома ($Cr_{23}C_6$) до и после МИО (1А = 10^{-10}м)

Образец	Phase name	Strain(%) Напряжение	Crystallite size(A)	Плотность дислокаций
ИСХ	Iron, syn	0.84	415	0,84
	Chromium Carbide	7.7	14.01	2,64
ОБР	Iron, syn	0.68	236.3	0,82
	Chromium Carbide	7.7	14.01	0,71

Уширение дифракционных линий также может быть связано с повышением плотности дислокаций кристаллов и увеличением микронапряжений 2-го порядка [17]. Что, учтено при анализе и в результатах расчетов.

Заключение. Таким образом, магнитно-импульсная обработка является эффективным способом воздействия на режущий инструмент с переменным профилем

поверхности. МИО позволяет получить пластичную сердцевину инструмента за счет действия высоких температур, приводящих к снятию остаточных напряжений, и твердые режущие кромки за счет действия давления магнитного поля, приводящее к пластической деформации поверхностного слоя инструмента. Кроме того:

1. Наибольшую величину сила и плотность индукционного тока, а, следовательно, и температура нагрева, имеют в местах изделия, где путь обхода периметра заготовки для индукционного тока минимален (канавка сверла);
2. Напряженность магнитного поля, а, следовательно, и давление, имеют максимальные значения при минимальной величине зазора между индуктором и изделием, но зазор не должен быть меньше 0,1 мм, чтобы избежать их контакта и разрушения. При чем толщина заготовки должна быть больше, чем глубина проникновения магнитного поля (скин-слоя), тогда и давление на слои вблизи боковой поверхности будет максимальное.
3. Так как температура на поверхности и в объеме обрабатываемого осевого инструмента при МИО не достигает значений, при которых может происходить рекристаллизация материала, также как и отпуск и закалка, то обработка МИО инструмента сложного профиля рекомендована для обеспечения однородности структуры материала по его объему. В частности, МИО может обеспечить минимизацию остаточных механических напряжений на поверхности инструмента. При обработке МИО также возможна активация диффузии примесей легирующих элементов, что обеспечит выравнивание их концентрации на поверхности и в объеме обрабатываемого инструмента.
4. Для обработки боковой поверхности режущего инструмента (режущей ленточки) необходимо использовать вариант с полной загрузкой (сверло устанавливается на всю длину индуктора), а для обработки режущих кромок, более эффективно устанавливать сверло режущими кромками в центральной части индуктора (половинная загрузка).
5. С целью недопущения выхода из строя индуктора (теплового пробоя изоляции) и сокращения циклов МИО, можно предусмотреть предварительный нагрев обрабатываемого изделия до безопасной начальной температуры. Величина предварительного нагрева должна быть выбрана с учетом последующего нагрева от воздействия циклов МИО, и не должна приводить к перегреву и отпуску закаленного металла.
6. Выделение тепла в сочетании с пластической деформацией приводит к локальной перестройке структуры, дефекты исправляются (уменьшается их количество), снимаются внутренние напряжения, и структура металла становится дисперсной и однородной (дробление мартенситных игл). Что приводит к улучшению эксплуатационных характеристик изделий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гордиенко, А. И. Инновационные разработки Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси / А. И. Гордиенко // Вестник БарГУ. Серия, Технические науки. – 2014. – Вып. 2. – С. 34–39.
2. Алифанов, А.В. Технология упрочнения режущего инструмента импульсным магнитным полем / А.В. Алифанов, Н.В. Бурносов, И.Л. Чудакова // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века: материалы VI Междунар. евразийского симпозиума, Екатеринбург, 17-20 мая 2011 г. / Урал. гос. лес. тех. ун-т ; редкол.: В.Г. Новоселов [и др.]. – Екатеринбург, 2011. – С. 255–260.
3. Кнопфель, Г. Сверхсильные импульсные магнитные поля. Методы генерации и физические эффекты, связанные с созданием импульсных полей мегаэрстедного диапазона / Г. Кнопфель ; перевод с английского Ф.А. Николаева, Ю.П. Свириденко. – М : Мир, 1972. – 392 с.
4. Алифанов, А.В. Физика процесса магнитно-импульсного упрочнения стальных изделий, расчет индукторов и параметров процесса / А. В. Алифанов, Д. А. Ционенко, А. М. Милюкова // Перспективные материалы и технологии: монография в 2 т. / под общ. ред. В.В. Рубаника. – Витебск, 2017. – Т.2 – Гл. 2. – С. 31–53.

5. Ansys [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://www.ansys.com. — Дата доступа: 1.03.2022.

6. Алифанов, А.В. Исследование упрочненных магнитно-импульсной обработкой поверхностных слоев металлических изделий с помощью токов высокой частоты / А.В. Алифанов, В.В. Малеронок, Д.А. Ционенко // Актуальные проблемы прочности: монография в 2 т. / под общ. ред. В.В. Рубаника. – Витебск., 2018. – Т.1 – Гл. 6. – С. 111–124.

7. Ansoft. Maxwell 3D. Electromagnetic and Electromechanical Analysis [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://ansoft-maxwell.narod.ru/en/CompleteMaxwell3D_V11.pdf. — Дата доступа: 1.03.2022.

8. Transient Thermal Analysis in Ansys Mechanical Workbench: Dealing with Non-Physical Temperature Results [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://simutechgroup.com/transient-thermal-analysis-in-ansys-mechanical-workbench-dealing-with-non-physical-temperature-results. — Дата доступа: 1.03.2022.

9. Панин, В.В. Измерение параметров импульсных электромагнитных процессов : учеб. пособие / В.В, Панин, Б.М. Степанов. – М: МИФИ, 1984. – 116 с.

10. Расчет давлений в системе "индуктор-заготовка" при магнитно-импульсной обработке металлов / А.В. Алифанов [и др.] // Вестник БарГУ. Серия, Физико-математические науки (Физика). Технические науки (Машиностроение и машиноведение. Процессы и машины агроинженерных систем). – 2013. – Вып. 1. – С. 31–37.

11. Гуляев, А.П. Металловедение. Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.

12. Савельев, И.В. Курс общей физики. В 5 кн. / И.В Савельев. –. М.: АСТ: Астрель, 2006. – Кн.2. – 464 с.

13. Импульсные методы обработки материалов / АН БССР, Физ.-техн. ин-т. — Минск : Наука и техника, 1977. — 216 с.

14. Алифанов, А. В. Механизм упрочнения легированных сталей в импульсном магнитном поле / А. В. Алифанов, Ж. А. Попова, Н. М. Ционенко // Литье и металлургия. — 2012. — № 4. — С. 151—155.

15. Алифанов, А. В. Модель воздействия импульсного магнитного поля на изделие из титанового сплава / А. В. Алифанов, А. М. Милюкова, Д. А. Ционенко // Вестник БарГУ. Сер. Технические науки. – 2021. – № 2 (10). – С. 4–11.

16. Козлюк, А.Ю. Повышение стойкости режущего инструмента путем комбинированной магнитно-импульсной обработки : дис. кандидата тех. наук : 28.06.07 / А.Ю. Козлюк – Барнаул, 2007. – 122 л.

17. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : уч.пособ для ВУЗов. – 3-е изд. доп. и перераб. / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.

Глава 12 МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ СИЛОВОМ НАГРУЖЕНИИ ФТОРОПЛАСТА-4

Вершина Г.А., Реут Л.Е.
Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь
E-mail: sopromat_reut@mail.ru; mvm@bntu.by

Введение

Полимерные материалы и композиционные соединения на их основе широко распространены. Это обусловлено особенностями их свойств, обеспечивающих требуемые эксплуатационные качества в различных температурно-силовых условиях, что в сочетании с высокой прочностью и долговечностью материала, простотой его обработки и переработки, а также возможностью получения химическим путем в любом количестве и с любыми заданными свойствами делает полимеры для определенных назначений практически незаменимыми [1].

В ряду полимерных конструкционных материалов существенное место занимает фторопласт-4 (политетрафторэтилен) и модификации на его основе. Высокие эксплуатационные характеристики фторопласта-4, определяемые его химической инертностью к любым агрессивным средам, высокими антифрикционными свойствами, уникальной для пластмасс термостойкостью, морозостойкостью и гидрофобностью, а также прочностью и эластичностью, сохраняемых в диапазоне температур от $-269°\text{C}$ до $+260°\text{C}$, обеспечивают фторопласту-4 широкое применение в узлах и механизмах различных машиностроительных конструкций. Основным технологическим процессом изготовления изделий из фторопласта-4 является предварительное получение заготовки путем прессования и спекания порошкообразного полимера, а затем последующая механическая ее обработка для придания изделию готовых размеров и формы. Фторопласт-4 вследствие высокой молекулярной массы не способен переходить в текучее состояние и не может быть подвергнут экструзии, однако в спрессованном и спеченном состоянии он высоко технологичен в обработке. Имея среди всех полимеров самую высокую плотность $(2,2-2,3\ \text{г}/\text{см}^3)$, фторопласт-4 хорошо поддается фрезерованию, шлифованию, сверлению, точению, а также являясь высоко пластичным и деформируемым материалом даже при низких температурах, он легко обрабатывается давлением, что обеспечивает широкие технологические возможности изготовления фторопластовых изделий как путем резания, так и методами силового формоизменения [2, 3].

Цель работы и постановка задачи

На основании ранее разработанной технологии изготовления уплотнительных фторопластовых колец [4, 5], заключающейся в наматывании ленточной заготовки в виде спирали на цилиндрическую оправку с последующими нагреванием, термофиксацией и разрезкой спирали на кольца, исследуется возможность получения указанных изделий методом *холодного формоизменения* ленты, исключая энергозатратную операцию термофиксации. Так как фторопласты и, в частности, фторопласт-4 обладает хладотекучестью и является высокопластичным материалом даже при низких температурах, изготовление изделий «холодным» путем, заключающиеся в намотке ленты на оправку, выдержке спиральной заготовки в условиях силового поля для завершения релаксационных процессов и последующей разрезке на кольца является вполне реальным технологическим способом изготовления указанных изделий. При разработке такой технологии, учитывая специфику физико-механических свойств полимера, важным вопросом является проектирование рабочего инструмента, обеспечивающего получения готовых колец необходимых размеров. Расчет и конструирование технологической оснастки, в свою очередь, требует выбора модели деформационного поведения фторопласта-4 и исследование возможности применения

для его расчета методов и подходов, существующих в настоящее время для известных классических материалов.

Цель настоящей работы – исследование механического поведения фторопласта-4 в условиях нагружения, сравнительный анализ его деформационного поведения с механическим поведением металлов, для разработки технологического процесса изготовления фторопластовых изделий требуемых размеров и формы.

Анализ деформационного поведения фторопласта

Деформационное поведение полимеров под нагрузкой обладает целым рядом особенностей и специфических проявлений, зависящих от природы материала, его молекулярного строения и структуры, температурно-скоростного режима нагружения и т.д. Это создает большие трудности при попытках теоретического описания процесса и в силу разнообразности свойств полимеров не позволяет создать единую теорию, охватывающую хотя бы один класс полимерных материалов. В настоящее время основными данными относительно поведения полимеров под нагрузкой являются результаты опытных исследований, а основными расчетными формулами – эмпирические формулы, построенные на этих результатах.

Полимеры, как известно, представляют собой высокомолекулярные соединения, состоящие из длинных молекулярных цепей (макромолекул), образованных многократно повторяющимися мономерными звеньями, одинаковыми или разными по химическому составу и строению [1-3]. Макромолекулы, имея значительную длину при очень малом поперечном размере, обладают высокой податливостью и гибкостью, но, соединяясь между собой химическими или координационными связями, они образуют различные структуры, определяющие своеобразие свойств и специфику поведения полимерных материалов. Поэтому в формировании свойств полимеров значение имеет не только *химическая структура*, определяемая видом атомов и способом их соединения, но и *надмолекулярная* (*физическая*) *структура*, т.е. способ упаковки макромолекул, размеры и форма полученных конструкций и их взаимное пространственное расположение. Надмолекулярная структура является характерной особенностью полимерных материалов и определяет их технологические и эксплуатационные свойства [6]. Собираясь в конструкции различным образом, макромолекулы могут располагаться хаотически или укладываться упорядоченно, создавая соответственно аморфные (с ближним порядком) или кристаллические (с дальним порядком) структуры. Каждая из них обладает своими свойствами и своим механическим проявлением при температурно-силовых воздействиях.

Кристаллические полимеры в своей структуре имеют участки с высокоупорядоченным направленным расположением макромолекул, уложенных параллельно друг другу и образующих кристаллические конструкции со всеми характерными для кристаллов признаками [7]. Эти участки обладают локальной анизотропией, но в силу их разнонаправленности материал в целом остается изотропным. Создание идеальной структуры с высокой степенью упорядоченности по всему объему кинетически затруднено, поэтому наряду с равновесными кристаллическими структурами возникают аморфные участки с произвольным и хаотичным расположением молекул. Вследствие этого кристаллические полимеры всегда двухфазны и включают в себя кристаллические и аморфные области. Однако эти фазы неотделимы друг от друга, поскольку образованы одними и теми же макромолекулами, входящими одновременно в кристаллическую и аморфную области и пронизывающими структуру, связывая воедино все вещество. Поэтому строение кристаллических полимеров можно рассматривать как сложное сочетание аморфных и кристаллических участков различной степени упорядоченности. Количественное соотношение между этими фазами определяет степень кристалличности полимера. Кристаллические полимерные материалы характеризуются, главным образом, двумя температурными значениями – температурой стеклования $T_{\text{ст}}$ (аморфная фаза) и температурой плавления $T_{\text{пл}}$ (кристаллическая фаза) [7].

Фторопласт-4 представляет собой *кристаллический полимер*, состоящий из

кристаллических областей с упорядоченными участками правильных, параллельно уложенных, зигзагообразных спиральных цепей, и аморфной фазы, заполняющей пространство между кристаллитами. Линейное строение молекул и отсутствие между ними поперечных связей обеспечивают высокую плотность их укладки и создание в полимере кристаллической фазы, практически заполняющей весь объем. Степень кристалличности фторопласта-4, полученная при полимеризации, очень высока и при плотности 2,2–2,3 г/см^3 составляет порядка 80–95% [8].

Кристаллическая фаза существенно влияет на механические свойства полимера и его деформационное поведение в условиях силового поля. Высокая степень кристалличности фторопласта-4 придает ему твердость, прочность и жесткость, что при указанных свойствах делает его механическое поведение под воздействием внешних сил во многом подобным поведению классических твердых материалов, хотя деформационные процессы здесь протекают по другим механизмам, а наличие аморфных областей привносит свою специфику в процесс и результат деформирования.

Современная теория деформирования полимеров рассматривает четыре вида деформации – *упругую* $\varepsilon_{\text{упр}}$, *высокоэластическую* $\varepsilon_{\text{вэ}}$, *вынужденную высокоэластическую* $\varepsilon_{\text{ввэ}}$ и *пластическую* $\varepsilon_{\text{плас}}$, которые на определенных стадиях нагружения и в определенных температурно-силовых диапазонах возникают в структуре полимера и в разной степени изменяют размеры тела, определяя конечный результат силового воздействия. Упругая и высокоэластическая деформации обратимы, после снятия нагрузки исчезают, поэтому в сумме образуют суммарную обратимую деформацию $\varepsilon_{\text{обр}} = (\varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\text{вэ}})$, при этом высокоэластическая деформация в $10^4 \div 10^5$ раз превышает упругую, поэтому ее можно принимать как полную обратимую деформацию. Вынужденная высокоэластическая и пластическая деформации необратимы, они сохраняются после разгрузки и создают суммарную остаточную деформацию $\varepsilon_{\text{ост}} = (\varepsilon_{\text{ввэ}} + \varepsilon_{\text{плас}})$. Возникновение этих деформаций характерно для многих кристаллических полимеров, поэтому полная деформация фторопласта-4 на определенных этапах нагружения определяется суммой составляющих [9]:

$$\varepsilon_{\text{полн}} = (\varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\text{вэ}}) + (\varepsilon_{\text{ввэ}} + \varepsilon_{\text{плас}}) = \varepsilon_{\text{обр}} + \varepsilon_{\text{ост}}. \qquad (1)$$

В отличие от металлов, каждая из указанных деформаций отличается по величине, характеру проявления, механизму протекания и имеет свой преимущественный температурный диапазон возникновения, однако результат их действия на тело и в металлах, и в полимерных материалах является, по сути, одинаковым – упругие деформации исчезают, остаточные сохраняются, придавая телу новые размеры и форму.

Упругая деформация во фторопласте-4 имеет такую же природу, как в любом твердом теле. Она связана с изменением межатомных расстояний, незначительна по величине, пропорциональна силовому воздействию и, возникнув в начальный момент нагружения, сохраняется на протяжении всего процесса деформирования, вплоть до разгрузки или механического разрушения материала. Упругая деформация обратима и распространяется во фторопласте-4 (также как и исчезает после разгрузки) со скоростью хотя и меньшей, чем в металлах, но достаточно значительной, порядка 1340 м/с. Величина упругой деформации бесконечно мала (порядка $0,2\%$ от полной деформации тела), она не зависит от температуры и может возникать в различных диапазонах температур как в кристаллической, так и аморфной областях структуры. При температуре $T < T_{\text{ст}}$ $(T_{\text{ст}} = -120°\text{C})$ при полностью затвердевшей аморфной фазе упругая деформация является преобладающей и единственной. Материал в таком состоянии представляет собой монолитное упруго-твердое вещество, в котором вследствие низкой подвижности и гибкости макромолекул любое силовое воздействие способно привести лишь к незначительным деформациям. При таких температурах фторопласт-4 ведет себя подобно металлу как жесткий линейно-упругий материал,

подчиняющийся законам механики твердого тела. При этом его деформационное поведение в условиях $T < T_{\text{ст}}$, несмотря на высокую степень кристалличности, почти полностью определяется свойствами затвердевшей аморфной фазы и незначительно зависит от кристаллической [3,7]. С понижением температуры и достижении температуры хрупкости $T_{\text{хр}}$ многие полимеры охрупчиваются и разрушаются, однако фторопласт-4 не имеет $T_{\text{хр}}$, он не охрупчивается и сохраняет гибкость даже при температуре жидкого гелия $(-269,3°\text{C})$ [7, 8].

При более высоких температурах $(T \geq T_{\text{ст}})$ физическое состояние структуры изменяется: аморфная фаза размягчается, становится эластичной и материал переходит в *высокоэластическое состояние*, при котором подвижность молекулярных звеньев аморфной фазы возрастает, придавая макромолекулам способность принимать различные конформации и возможность переориентации под действием внешнего силового поля. Кристаллические области при этом сохраняются твердыми, обеспечивая жесткость фторопласта-4 вплоть до температуры плавления $(T_{\text{пл}} = +327°\text{C})$. В результате изменения внутреннего состояния теперь в структуре под действием внешних сил помимо упругой возникает *высокоэластическая* деформация, которая по своей природе, величине и физическому проявлению принципиально отличается от упругой (*гуковской*). Она свойственна исключительно полимерам и обусловлена молекулярным строением хаотичной неупорядоченной аморфной фазы, в которой длинные макромолекулярные цепи, не связанные между собой и обладающие в силу этого высокой подвижностью и гибкостью, способны в условиях силового поля разворачиваться, выпрямляться, изгибаться или принимать другие формы, ориентируясь в направлении силы и значительно изменяя размеры элемента. Высокоэластическая деформация во до значений 10% пропорциональна нагрузке [3], но далее пропорциональность нарушается и при дальнейшем нагружении она возрастает значительно больше, чем увеличивается сила, поэтому фторопласт-4 в высокоэластическом состоянии не подчиняется закону Гука и является нелинейно-упругим материалом. При высокоэластической деформации и изменении степени изогнутости макромолекул происходит их переход в кинематически неустойчивое равновесие, поэтому после разгрузки под действием теплового движения молекул полимер возвращается к первоначальному состоянию, т.е. процесс происходит в обратном направлении до полного восстановления исходных размеров. Однако в отличие от упругих деформаций, которые исчезают мгновенно, для снятия высокоэластической деформации требуется время, необходимое для осуществления и полного завершения конформационных переходов. Таким образом, высокоэластическая деформация обратима, но имеет релаксационный характер, поэтому называется *запаздывающей*. Такой же релаксационный характер высокоэластическая деформация имеет и при нагружении, проявляя эффект ползучести – возрастание при длительном силовом воздействии, что следует учитывать при конструировании изделий из фторопласта-4.

При определенной степени нагружения высокоэластическая деформация кристаллических полимеров может перерасти в *вынужденную высокоэластическую деформацию*, которая имеет такую же природу как высокоэластическая деформация, но при которой макромолекулы вследствие быстрого перемещения и взаимного смещения относительно крупных элементов надмолекулярной структуры оказываются заблокированными, поэтому вынужденная высокоэластическая деформация необратима и по этой причине ее называют *квазипластической*. При комнатной температуре она сохраняется в структуре материала, необратимо изменяя размеры элемента, однако с повышением температуры исчезает, поэтому может быть восстановлена при нагреве (отжиге).

Как сказано выше, возникновение высокоэластической деформации определяется, главным образом, поведением аморфных участков, состоящих из свободных и хаотично расположенных макромолекул, имеющих возможность при

нагружении принимать любые формы и создавать деформации большой величины. Молекулярные же цепи кристаллической структуры, входящие в кристаллографическую решетку, являются зафиксированными и неспособными к большим деформациям. В условиях силового поля они сохраняет в себе только упругие деформации, весьма незначительные по величине и мгновенно исчезающие после разгрузки. Однако с возрастанием силового воздействия в кристаллитах также возникают процессы, принципиально изменяющие свойства материала и приводящие к возникновению необратимых деформаций [9].

С увеличением нагрузки на фоне высокоэластической деформаций начинается внутренняя перестройка (*рекристаллизация*) структуры, при которой происходит полное разрушение старых и образование новых кристаллических структур, обладающих другими свойствами. В процессе рекристаллизации участвует не только кристаллическая часть, но и аморфная фаза, молекулы которой, принимая упорядоченное строение, создают новые кристаллиты, увеличивая тем самым кристаллическую часть структуры. В результате при рекристаллизации степень кристалличности полимера возрастает и чем больше она становится, тем меньшее влияние на деформационный процесс оказывает аморфная фаза и тем бóльшую значимость в формировании свойств материала приобретает кристаллическая фаза [2, 3, 7]. Именно кристаллическая структура и происходящие рекристаллизационные процессы определяют деформаци-онное поведение материала в условиях температурно-силового поля.

Процесс рекристаллизации не связан с изменением межатомных расстояний, требующим силовых затрат, а происходит только за счет теплового движения молекул. Поэтому подобно тому, как текучесть в металлах протекает без силовой поддержки при постоянном напряжении $\sigma_{\text{т}}$, рекристаллизация, начавшись при определенной нагрузке, также происходит самопроизвольно при постоянном напряжении $\sigma_{\text{рекр}}$, называемом *предел рекристаллизации* и являющемся одной из самых важнейших механических характеристик полимера. Структурная перестройка приводит к изменению свойств материала и образованию *остаточных* деформаций, определяющих конечные размеры и форму детали. Поэтому момент наступления рекристаллизации рассматривается для фторопласта-4 как *предельное состояние*, а $\sigma_{\text{рекр}}$ считается опасным напряжением, т.е. $\sigma_{\text{опас}} = \sigma_{\text{рекр}}$, подобно тому как предел текучести является опасным напряжением в пластичных металлах. Однако в отличие от металлов образование необратимых деформаций в полимерах происходит в результате нескольких процессов, как за счет деформаций, закрепляющихся в новой (рекристаллизованной) структуре, так и за счет истинно пластических деформаций вследствие перемещения кристаллитов по плоскостям скольжения [3, 7]. Предел рекристаллизации $\sigma_{\text{рекр}}$, называемый в литературе, также как предел хладотекучести или даже предел текучести (по аналогии с металлами), зависит от температуры и определяется по эмпирической формуле [3]:

$$\lg \sigma_{\text{рекр}}\,(\text{МПа}) = -0,46834 + 483,64 / T\,(\text{K}). \qquad (2)$$

Исследование деформационного поведения фторопласта 4

Известно, что всякое силовое воздействие сопровождается деформацией тела и конечный результат изменения размеров и формы детали зависит от схемы нагружения, величины нагрузки и механических свойств материала. Существующие в настоящее время теории, описывающие деформационное поведение твердых тел (теория упругости, теория пластичности и др.), наиболее полно разработаны для классических твердых материалов, для которых характерны только упругие и пластические деформации, протекающие по известным механизмам. Однако полимеры по своему поведению в различных температурно-силовых условиях принципиально отличаются от классических твердых материалов, что в силу огромного их разнообразия вызывает большие трудности при создании единой теории их деформационного поведения. Основными данными, используемыми для их расчета,

являются результаты опытных исследований, а основными расчетными формулами – эмпирические формулы, построенные на этих результатах. Однако развивающееся применение полимеров, особенно в качестве конструкционных материалов, требует создания хотя бы приближенной теоретической базы для проектирования и расчета деталей, работающих в условиях силового нагружения. Наиболее простым решением этой проблемы является использование уже существующих классических теорий и адаптация их к полимерам, учитывая в расчетных формулах данные их экспериментальных исследований.

Деформационное поведение полимеров при силовом нагружении, рассмотренное выше, анализ возникающих деформаций и характер их изменения показывает, что хотя деформации в этих материалах принципиально отличаются по природе, величине, механизму развития и даже качеству (как, например, возникающая в полимерах высокоэластическая деформация), характер их возникновения, последовательность протекания и результат завершения являются в металлах и полимерах во многом подобными по хронологии и динамике. Аналогия деформационного поведения подтверждается сравнением результатов механических испытаний пластичной стали и фторопласта-4 и схожестью диаграмм растяжения и сжатия по характеру их очертания и наличию характерных участков.

Результаты исследований металлических материалов при различных случаях нагружения широко рассмотрены в многочисленной технической литературе представлены для разных металлов в конкретном численном выражении. Что касается фторопласта-4, то результаты его механических испытаний на растяжение и сжатие также представлены в отдельных литературных источниках, однако в силу специфики материала, различия в постановке эксперимента и вида используемого оборудования числовые данные, характеризующие его свойства, сильно отличаются, что создает большие трудности при использовании этой информации для расчета фторопластовых изделий. Даже для одной и той же марки фторопласта и при одинаковых условиях нагружения значения механических величин могут отличаться, что вызывает много вопросов при работе со справочной литературой. В результате возникает необходимость в каждом отдельном случае при проектировании детали из конкретной марки фторопласта и для конкретных условий ее нагружения проводить отдельные лабораторные исследования, соответствующие данному случаю.

Испытания фторопласта-4 на растяжение и сжатие проводились на испытательной машине системы MTS Criterion серии 40. Испытанию подвергались образцы цилиндрической формы – на растяжение $d_0 = 6\text{мм}$ и $\ell_0 = 45\text{мм}$, на сжатие – $d_0 = 15\text{мм}$. Испытания проводились при температуре $20°\text{C}$ и скорости нагружения 2000 мм/мин при растяжении и 750 мм/мин при сжатии.

Для получения необходимой статистики экспериментальных данных и анализа результатов исследования фторопласта-4 при растяжении и сжатии испытанию подвергались пять образцов с одинаковыми исходными размерами. Диаграммы растяжения и сжатия фторопласта-4, полученные по результатам испытаний, представлены на рисунке 1 и рисунке 2 соответственно.

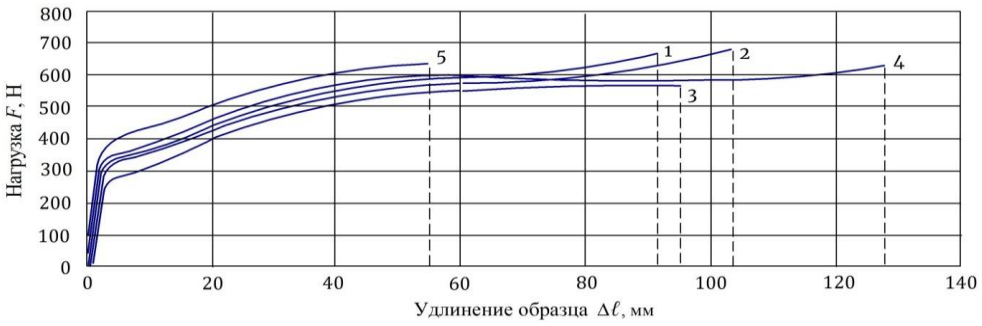


Рисунок 1 - Диаграмма растяжения фторопласта-4

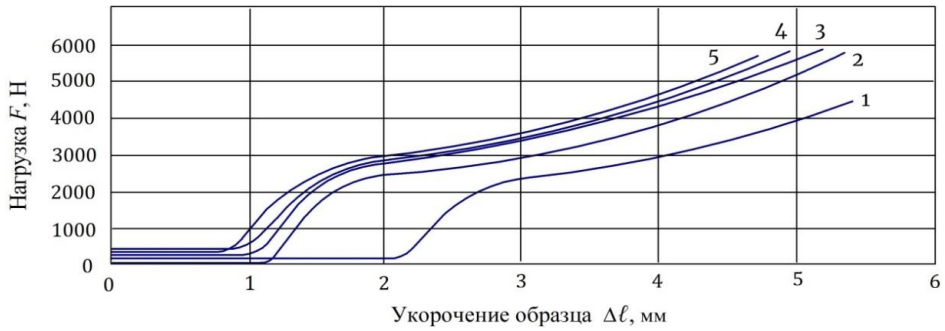


Рисунок 2 - Диаграмма сжатия фторопласта-4

Анализ диаграмм растяжения (рисунок 1) показывает, что возникновение и развитие деформаций во фторопласте-4 протекает по трем выраженным стадиям и этот процесс можно схематизировать к виду кривой растяжения, характерной для всех кристаллических полимеров (рисунок 3) [2, 3, 7], с иллюстрацией образцов, соответствующих каждой стадии нагружения.

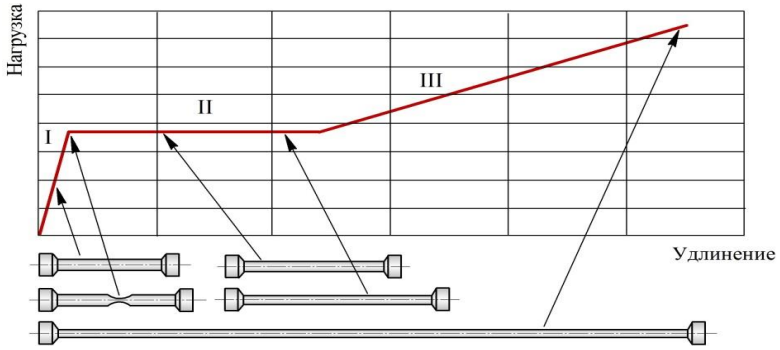


Рисунок 3 - Деформационная кривая растяжения кристаллических

На первой стадии (I) материал претерпевает упругую деформацию, которая главным образом происходит за счет аморфных областей и незначительного участия кристаллической решетки. Это удлинение невелико, составляет не более 15% и растет пропорционально усилию, хотя иногда наблюдается небольшое отклонение от линейной зависимости. Однако этот участок рассматривается как линейный, а материал – как подчиняющийся закону Гука со всеми вытекающими отсюда расчетными возможностями. Упругая деформация обратима и носит мгновенный характер.

Переход от первого участка (I) ко второму (II) имеет резкий скачкообразный характер, так как ориентация молекул в направлении силы происходит скачкообразно. В этот момент на образце образуется шейка (иногда их несколько), отделенная резкой границей от остальной части образца. Затем растяжение распространяется на промежуточные участки, при этом в отличие от металлов, утонение шейки не происходит, она сохраняет свое сечение, а удлиняется остальная рабочая часть образца пока он весь не переходит в одну тонкую сплошную шейку. На этой стадии происходит рекристаллизация, которая начинается с момента образования шейки и заканчивается полной перестройкой структуры, ориентированной в направлении силового поля. Механизм образования шейки является сложным и включает в себя несколько процессов. Вытяжка шейки представляет собой вынужденную высокоэластическую деформацию с одновременным протеканием фазовых превращений структуры, ее рекристаллизацией, при которой происходит полное разрушение старых и образование новых кристаллических структур. При перестройке структуры помимо непосредственно распада кристаллитов и возникновения новых образований возникают также истинно пластические деформации, связанные с

перемещением кристаллитов по плоскостям скольжения. Рекристаллизационные преобразования необратимы. Остановка процесса нагружения в любой точке участка II не приведет к восстановлению начальных размеров образца даже по истечении времени. По сути, рекристаллизация по своему качественному проявлению и конечному результату представляется подобной пластической деформации в металлах, при которой также образуются остаточные деформации, сохраняемые после разгрузки. И также как в металлах, процесс рекристаллизации, связанный исключительно с тепловым движением молекул, не требует силовой поддержки и протекает при постоянном напряжении, что иллюстрируется на диаграмме (рисунок 3) горизонтальным участком, ордината которого соответствует $\sigma_{\text{рекр}}$.

Рекристаллизация завершается образованием новой кристаллической структуры с новыми физико-механическими свойствами, с более высокой степенью кристалличности и более прочной, что требует для ее деформирования дополнительных силовых затрат. Поэтому на третьей стадии нагружения (III) нагрузка растет, подобно тому, как происходит аналогичный процесс в металлах вследствие их упрочнения после пластического течения. Теперь образец, представляющий собой тонкую ориентированную шейку, деформируется как одно целое до полного разрыва. Деформации, возникающие на этой стадии, являются обратимыми и после прекращения нагружения с той или иной скоростью в зависимости от релаксационных свойств полимера могут быть восстановлены.

Следует понимать, что описанный механизм протекания деформаций в кристаллических полимерах, к которым относится и фторопласт-4, представлен в упрощенном (схематичном) виде и рассмотрен без учета температурно-скоростного фактора. В реальности процессы, возникающие при деформировании полимеров (впрочем, как и металлов), являются намного более сложными и трудно поддающимися учету и контролю. Указанные деформации могут локально и одновременно возникать на любой стадии нагружения, накладываться друг на друга, преобразовываться в новое качество, взаимодействовать и оказывать влияние, однако даже при всей сложности возникающих явлений характер и развитие деформаций при растяжении соответствует деформационной кривой, представленной на рисунке 3.

Испытания фторопласта-4 на сжатие подтверждают его высокую пластичность и способность деформироваться без нарушения целостности до высоких степеней сжатия.

Диаграммы (рисунок 2) показывают, что возникновение и протекание деформаций при сжатии фторопласта-4 (если кривые привести к единому началу координат, не учитывая горизонтальный участок), происходит по такому же механизму и в такой последовательности, как при растяжении, и этот процесс можно также схематизировать в виду, представленному на рисунке 3. Здесь возникают такие же по физическому проявлению деформации – упругая, высокоэластическая, вынужденная высокоэластическая и пластическая, но в отличие от растяжения, здесь будет другое соотношение обратимой и необратимой составляющих. Сравнение вида образцов, характера изменения их формы и размеров при растяжении и сжатии (рисунок 4) показывает, что преобладающей при сжатии является остаточная деформация, связанная с фазовыми превращениями структуры и ее рекристаллизацией, а

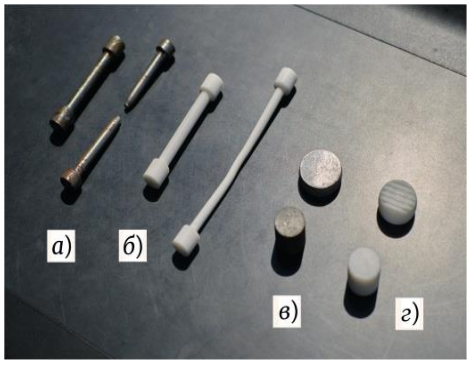


Рисунок 4 - Образцы до и после испытания на растяжение: а - сталь Ст.3; б - фторопласт-4; на сжатие: в - сталь Ст.3; г - фторопласт-4

высокоэластическая обратимая деформация при сжатии не проявляется, так как после разгрузки образец не восстанавливает свои размеры даже истечению времени. При растяжении остаточные деформации также возникают и их величина определяется степенью и длительностью нагружения, однако наиболее ярко при растяжении проявляется высокоэластическая деформация, которая сопровождает весь процесс нагружения и способна без разрушения, согласно [3, 7, 8], вызывать пятикратное и более удлинение образца. Эта деформация обратима, после разгрузки исчезает, но имея релаксационный характер, исчезает во времени, которое для фторопласта-4 при комнатной температуре составляет несколько минут – релаксацию образца можно наблюдать даже визуально. Для сравнения вида и характера изменения образцов при растяжении и сжатии на рисунке 4, *а*, *в* представлены также образцы из низкоуглеродистой пластичной стали.

Сравнительный анализ деформационного поведения металла и фторопласта-4 при силовом воздействии, несмотря на принципиальное отличие химического состава и физического строения, показывает схожесть и определенное подобие процессов, протекающих в материалах в условиях силового поля. Всякая молекулярная структура – низкомолекулярная (металлы) или высокомолекулярная (полимеры) состоит из конгломерата атомов, соединенных между собой в определенном порядке, а значит, любое приложение нагрузки способно изменить этот порядок. В результате происходит изменение структуры, сначала незначительное, способное к восстановлению, затем постепенная необратимая ее перестройка. Эти процессы на каждом этапе нагружения вызывают деформации соответствующего качества, хотя и разные по природе и механизму протекания, но одинаковые для всех материалов. Это подтверждается схожестью и близким характером вида диаграмм растяжения и диаграмм сжатия пластичных металлов и фторопласта-4. На всех диаграммах присутствует *область упругости* с деформациями, подчиняющимися закону пропорциональности, *область образования необратимых деформаций*, имеющих различную природу и протекающих по разным механизмам (в металле – пластическое течение, в полимере – фазовые превращения), но в обоих случаях не требующих силовой поддержки и проходящих при постоянном напряжении, и наконец, *область деформирования новой, упрочненной, структуры*, с новыми физико-механическими свойствами, образованной в металле вследствие пластической деформации, а в полимере – вследствие рекристаллизации. Таким образом, деформационный процесс и в металлах, и в полимерах является трехстадийным, он протекает по трех характерным стадиям, каждой из которых соответствует образование деформаций определенного качества и величины и может быть схематизирован к виду, представленному на рисунке 3. Схожесть процессов, протекающих в металлах и фторопласте-4 при силовом нагружении, подтверждается также формой деформированных образцов (рисунок 4), с той лишь разницей, что для металлов доведение образца до данной степени деформации требует усилий в десятки и сотни раз больших, чем для пластичного податливого полимера. И кроме того, в силу большой жесткости, металлы, в отличие от фторопласта-4, как правило, не способны деформироваться до столь значительных удлинений и получать столь значительные остаточные деформации. Но в пределах своих силовых возможностей – и в металлах, и в полимере, протекают деформации, подобные по характеру, хронологии развития и конечному результату.

Заключение

Схожесть и подобие процессов деформирования пластичного металла и фторопласта-4 по характеру и качеству возникающих деформаций, хронологии их протекания и конечному результату позволяет принять для фторопласта-4 модель деформационного поведения, подобную модели поведения пластичного металла. Это дает основание, учитывая высокую степень кристалличности фторопласта и незначительное влияние аморфной фазы, условно рассматривать структуру фторопласта-4 как полностью кристаллическую, идеально сплошную, однородную и изотропную, и использовать для расчета фторопластовых изделий методы и подходы, принятые в механике твердых деформируемых тел. Такой подход был использован авторами в работах [10-12] при разработке теоретической модели поведения

фторопласта-4 и показал хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных, а представленная выше работа еще раз подтвердила возможность применения к расчету фторопласта-4 теоретических основ, разработанных для классических твердых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения / А.М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.
2. Тугов, И.И. Химия и физика полимеров / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. – М.: Химия., 2009. – 432 с.
3. Каргин, В.А. Структура и механические свойства полимеров/ В.А. Каргин. – М.: Наука, 1979. – 449 с..
4. Вершина, Г.А. Способ изготовления разрезного кольца из полимерного материала и устройство для его осуществления / Г.А. Вершина, А.Ю. Пилатов. Патент Республики Беларусь, BY № 14191, 2011.
5. Вершина, Г.А. Способ изготовления разрезных защитных колец из полимерного материала / Г.А. Вершина, А.Ю. Пилатов. Патент Республики Беларусь, BY № 19073, 2015.
6. Марихин, В.А. Надмолекулярная структура полимеров /В.А. Марихин, Л.П. Мясникова – Л.: Химия, 1977. – 240 с.
7. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер – М.: Химия, 1968. – 536 с.
8. Привалко, В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров / В.П. Привалко. – Л.: Химия, 2006. – 238 с.
9. Вершина, Г.А. Анализ деформационного поведения фторопласта-4 в условиях силового воздействия / Г.А. Вершина, Л.Е. Реут // Весці НАН Беларусі, сер. физ.-техн. наук, 2016. № 4. - С. 23–30.
10. Вершина, Г.А. Упругопластический изгиб фторопластовой ленты при сворачивании в кольцо / Г.А. Вершина, Л.Е. Реут // Весці НАН Беларусі, сер. физ.-техн. наук – 2017. – № 2. – С. 40-48.
11. Вершина, Г.А. Влияние упругого ядра на размеры кольцевого изделия при изгибе фторопластовой ленты / Г.А. Вершина, Л.Е. Реут // НАУКА и ТЕХНИКА. Международный научно-технический журнал. - Серия 1. Машиностроение. – Минск, БНТУ, № 1, 2019. – С. 21-31.
12. Вершина, Г.А. Особенности изгиба фторопластовой ленты с учетом разномодульности материала / Г.А. Вершина, Л.Е. Реут // НАУКА и ТЕХНИКА. Международный научно-технический журнал. - Серия 1. Машиностроение. – Минск, БНТУ, № 3, 2019. – С. 185-194.

Глава 13 РАЗВИТИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛА

Кожевникова Г.В., Дубенец С.С.
Физико-технический институт НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь
fti@tut.by

Введение

Существующие теории разрушения в процессах обработки металлов давлением можно подразделить на три группы:

– эмпирическая;

– энергетическая;

– феноменологическая деформационная.

Деформационный, энергетический и эмпирический критерии разрушения металлов при пластическом деформировании не противоречат друг другу, но феноменологический деформационный критерий до последнего времени считался наиболее универсальным [1]. В научном мире на постсоветском пространстве наибольшее признание получила феноменологическая деформационная теория разрушения металла при пластическом течении. Существенное развитие эта теория получила в работах ФТИ НАН Беларуси [2]. Теория строится на том, что всякому разрушению должна предшествовать деформация до критической величины. Эта критическая величина деформации в значительной степени зависит от напряженного состояния. На критическую величину деформации оказывает влияние температура деформации, скорость деформации, характер деформации (монотонная и немонотонная) и нелинейность накопления деформации. Деформационная теория разрушения отличается высокой точностью и универсальностью.

На западе наибольшее распространение получила, так называемая, энергетическая теория разрушения. Существующие энергетические критерии построены на предположении, что разрушение наступает после совершения для конкретного материала определенной работы. В этой связи данная теория менее точная и имеет ограниченную область применения. В теории не учитывает весь тензор напряжений, а только его часть. В качестве работы в них использовалось произведение компонента тензора напряжений на накопленную деформацию, что не отвечает законам физики.

Эмпирическая теория предполагает экспериментальное определение зависимости разрушения от параметров процесса. Недостаток этого направления – необходимость постановки эксперимента и требование с одной стороны не пропустить все факторы, влияющие на процессы разрушения, и с другой стороны диапазон экспериментов должен перекрывать диапазон параметров процесса.

Впервые разработаны основы корректной, отвечающей законам физики, энергетической теории разрушения металлов при пластическом течении, основополагающего раздела теории обработки металлов давлением. Данную теорию отличает универсальность, она существенно дополняет и в ряде случаев упрощает феноменологическую деформационную теории разрушения металлов при пластическом течении.

Энергетические критерии разрушения металлов при пластическом деформировании

Энергетические критерии построены на предположении, что разрушение наступает после совершения для конкретного материала определенной работы. Для пластических тел Mises–Hencky [3] предложили в качестве критерия разрушения постоянную металла A, равную:

$$A = \varepsilon \sigma = \text{const}, \quad (1)$$

где ε – линейная деформация; σ – нормальное напряжение.

Подобный критерий так же предложен Cockcroft–Latham [4], получивший широкое применение в современных компьютерных программах LS-DYNA, Deform и Qform [5–7]. Согласно этому критерию разрушение наступает при накоплении постоянной для материала при конкретных температурно-скоростных условиях деформации энергии c:

$$c = \int_0^{\bar{\varepsilon}_0} \frac{\sigma_1}{\sigma_S} d\varepsilon_0 = \text{const}, \quad (2)$$

где σ_1 – главное нормальное растягивающее напряжение; σ_S – временное сопротивление деформации; $\bar{\varepsilon}_0$ – накопленная деформация.

Параметр c определяется экспериментально растяжением цилиндрического образца.

Некоторое развитие критерия (2) получено в работах Л.Г. Степанского [8]:

$$|A| = \int_0^{\bar{\varepsilon}_0} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) d\varepsilon_0 = \text{const}, \quad (3)$$

где σ_1, σ_2, σ_3 – главные нормальные напряжения;

и работах Rice–Tracy [6]:

$$D = \int_0^{\bar{\varepsilon}_0} e^{\frac{a\sigma_m}{\sigma_S}} d\varepsilon_0 = \text{const}, \quad (4)$$

где a – постоянная материала при конкретных температурно-скоростных условиях деформации; σ_m/σ_S – среднее напряжение.

Недостаток энергетических критериев (1) – (4) при оценке разрушения пластических материалов заключается в следующем: произведение главного растягивающего напряжения σ_1 или среднего напряжения σ/K на накопленные деформации не является по законам физики энергией, используемой на разрушение металла.

Таким образом, известные энергетические критерии разрушения (1) – (4) пластических материалов не могут корректно описывать процесс разрушения по следующим причинам:

1. Они не корректны с точки зрения законов физики, так как не оценивают энергию, затрачиваемую на разрушение материала.

2. Они не учитывают ряд факторов, оказывающих влияние на разрушение материала.

3. Критерии (1) – (4) не работают в диапазоне, когда напряжения σ, σ_1, σ/K приближается к нулю. В этом случае накопление деформации должны стремиться к бесконечности, что не соответствует действительности.

4. Ошибки расчетов по критериям (1) – (4) могут превышать 200 % [10].

Энергетический и эмпирический критерии разрушения при пластических деформациях [5–7] применимы только для узкого диапазона температур и напряжений и уступают деформационному критерию по точности и универсальности. При корректном подборе диапазона применения энергетического критерия, он допускает ошибку по отношению к экспериментальному результату на 7 – 19 %, а эмпирический критерий – на 2 – 15 %.

Применение критериев разрушения металлов при поперечно-клиновой прокатке

Основной задачей изучения процессов обработки металлов давлением, как правило, является исследование их кинематики, динамики, изменения свойств материала при пластическом течении и в первую очередь пластических свойств, то есть способности материала изменять свою форму без разрушения.

Пластическому разрушению металла всегда предшествует его пластическая деформация. В исходном состоянии в металле всегда присутствует некоторое количество дислокаций, микротрещин, неметаллических включений и иные дефекты.

При пластической деформации происходит рост количества дислокаций, следствием которого увеличивается их плотность. При этом концентрируются вблизи дефектов металла вновь образовавшиеся микротрещины и микропоры, а также увеличиваются их размеры. Далее, по мере накопления деформаций, микропоры и микротрещины, объединяясь, трансформируются в макропоры и макротрещины. На заключительной стадии деформации макропоры и макротрещины перерастают в одну большую макрополость или макротрещину, что окончательно разрушает материал.

Процесс поперечно-клиновой прокатки (ПКП) среди процессов обработки металлов давлением характеризуется значительной неоднородностью напряженно-деформированного состояния очага деформации [11], перемещением очага деформации вдоль оси поковки при одновременном его вращении вокруг этой оси. В области контакта заготовки с инструментом наблюдаются сжимающие напряжения и значительные накопленные деформации, в осевой области заготовки – растягивающее гидростатическое давление и значительные знакопеременные деформации, которые могут привести к разрушению металла в виде осевого вскрытия полости, известного как эффект Маннесмана. В других областях (между контактом и осью заготовки) величина гидростатического давления приближается к нулю и значения накопленных деформаций меньше, чем в двух указанных зонах.

Процесс ПКП, как инновационный процесс формования металла, предназначенный для эффективного изготовления осесимметричных или цилиндрических деталей, широко применяется в мире [10–15]. Z. Hu [16] подчеркнул, что во всем мире было создано более 300 производственных линий с оценочной стоимостью производства более 200 млн. долларов в год.

Процесс ПКП всесторонне исследовали с целью улучшения его характеристик. К основным ограничениям, налагаемым на процесс ПКП, относится вскрытие осевой полости. Это явление, известное как эффект Маннесмана, характерно для большинства разновидностей процесса поперечной прокатки. В литературе описаны различные гипотезы, качественно объясняющие причины разрушения металла в осевой области заготовки. Исследования Белорусской школы ПКП в области разрушения металла при пластическом деформировании базируются на работах С.И. Губкина, В.Л. Колмогорова, Г.А. Смирнова-Аляева, Л.Д. Соколова, А.А. Богатова, В.А. Огородникова, А.А. Коставы, Е.М. Макушка, В.Я. Щукина, С.М. Красневского и др. [1, 2, 10, 11].

С использованием феноменологической теории вязкого разрушения В.Л. Колмогорова [1] в работах ФТИ НАН Беларуси показано [2, 11], что явление вскрытия осевой полости может быть описано количественно. Это позволяет прогнозировать явление осевого разрушения и за счет изменения технологических параметров процесса достигать необходимого уровня ресурса пластичности материала. Опыт промышленного применения ПКП также свидетельствует, что для достаточно широкой группы металлов и сплавов возможно устанавливать определенные технологические параметры (геометрию инструмента, степень обжатия, температуру прокатки), которые исключают вскрытие осевой полости.

Часть исследователей процесса ПКП склоняются к применению энергетических критериев разрушения при пластической деформации. Осевые полости, также называемые дефектом отверстия Маннесмана, как упоминалось H.W. Lee и др. [17], описывают как внутренние трещины, которые образуются в осевом направлении детали во время ПКП. Q. Li и др. [18] и C. Yang и др. [19] наблюдали в экспериментах, что центральная трещина имеет пластичный характер. Для прогнозирования вязкого разрушения разработано и применено большое количество критериев и моделей разрушения. Модель Rice–Tracy (4), предложенная J.R. Rice и D.M. Tracy [20], представляет рост пустот с учетом трехосного напряжения. Эта модель до сих пор широко используется из-за своей простоты. A.L. Gurson [21], основанный на модели Rice–Tracy (4), использовал новый термин «плотность пустот», чтобы описать влияние повреждений, вызванных пустотами, на прочность материала. Позже A. Needleman и V. Tvergaard [22] усовершенствовали модель с учетом зарождения и слияния пустот. Многие дальнейшие модификации были сделаны с учетом влияния других факторов,

таких как размер пустот по J. Wen и Y. Huang [23], форма по K. Madou и J. Leblond [24] и эффекты сдвига по K. Nahshon и J.W. Hutchinson [25].

Модели механики разрушения сплошной среды рассматривают влияние повреждений на структуру материала. Например, J. Lemaitre [26] представил эффект смягчения, вызванный нарушением закона течения. Интенсивно изучаются феноменологические модели вязкого разрушения, основанные на массивных экспериментальных данных, которые описывают пластическую деформацию с учетом напряженных состояний. T. Wierzbicki и др. [27] ввели и оценили семь моделей разрушения, были определены диапазоны их применения. L. Xue и T. Wierzbicki [28] включили в модель повреждений как трехосные напряжения, так и параметры Lode, что позволило достичь более высокой точности прогноза. Устойчивость и диапазон применения различных феноменологических моделей были исследованы T.S. Cao и др. [29]. Эти модели применимы к широкому спектру напряженных состояний. Однако многие из них ограничены конкретными условиями промышленного применения из-за большого количества материальных констант в этих моделях, а их определение и калибровка отнимают много времени и являются дорогостоящими.

Были введены или предложены различные модели для прогнозирования образования центральной трещины при ПКП. Q. Li, и M.R. Lovell [30] сравнили напряжение по Мизесу, среднее напряжение и пластическую деформацию на основе комбинированного численного и экспериментального подхода с различными материалами, чистым алюминием, медью и сталью, и обнаружили, что пластическая деформация является лучшим критерием для прогнозирования внутренних дефектов, что было согласовано H.W. Lee и др. [31] путем сравнения величины повреждения с состоянием трещины, наблюдаемым в эксперименте холодного ПКП. Модель Cockcroft–Latham была применена Z. Pater [15] для изучения влияния геометрических параметров на внутреннее разрушение, подтверждено, что величина повреждения на оси была выше, чем в точках, удаленных от оси заготовки в условиях горячей обработки с заготовкой из стали. J. Zhou и др. [32] провели моделирование процесса ПКП с несколькими клиньями для формирования ступенчатых валов аналога стали 40Х и обнаружили, что модель Cockcroft–Latham в разных частях заготовки не соответствует статусам трещинообразования из экспериментального наблюдения. S.J. Mirahmadi и др. [33] применили нормализованную модель Cockcroft–Latham для прогнозирования разрушения при ПКП суперсплавов Nimonic® 80A и Nimonic® 115 и подтвердили модель, обнаружив, что распределение повреждений, полученное при моделировании методом конечных элементов, было схожим с морфологией трещин из экспериментальных наблюдений. M.F. Novella и др. [34] модифицировали Oyane-модель, приняв во внимание влияние температуры и скорости деформации, и подтвердили ее, сравнив местоположение трещины, предсказанное компьютерным моделированием, с экспериментальным наблюдением.

Недавно T. Komischke и др. [35] разработали новый экспериментальный метод и доказали, что критерий Mohr-Coulomb был точным при прогнозировании внутреннего разрушения при винтовой прокатке. Z. Pater и др. [36] сравнили девять моделей с испытанием на сжатие при вращении и определили модели разрушения для прогнозирования образования осевых полостей при определенных напряженных состояниях. Несмотря на то, что в прогнозировании образования осевой полости при ПКП был достигнут большой прогресс, большинство моделей не прошли количественную валидацию, и невозможно выбрать лучший критерий для прогнозирования разрушения. Следовательно, необходимо разработать надежную модель повреждения или критерий разрушения для прогнозирования образования центральной трещины с высокой точностью и широкого применения в промышленности.

Причины образования осевых полостей при ПКП широко обсуждались в литературе. X.P. Fu и T.A. Dean [37] предположили, что центральные трещины могут возникать в результате кумулятивного эффекта чередования нормального напряжения и напряжения сдвига в центральной области заготовки, циклов нагружения, скручивания между разными слоями на заготовке и присутствующих там крупных

включений. Температура и скорость деформации имеют большое влияние на образование центральной трещины, как это было исследовано в работах Q. Li [38] и M.F. Novella и др. [39]. Показано, что изменения микроструктуры, такие как фазовое превращение, перекристаллизация, образование дефектов (карбиды) и окисление влияют на разрушение. Обычно считается, что параметры инструмента играют доминирующую роль в образовании центральных трещин, главным образом потому, что они влияют на напряженно-деформированное состояние в заготовке, что можно найти во многих публикациях о влиянии геометрии инструмента на образование центральной трещины, например Q. Li, M.R. Lovell [30], Z. Pater [15], Z. Pater и др. [36], K. Yamane и др. [40], C. Yang и др. [41].

Внимание исследователей ПКП концентрируется на выявлении закономерностей влияния напряженного состояния на образование осевой трещины. Q. Li и др. [18] путем анализа морфологии в чистом алюминии предположили, что сочетание сдвига и растягивающего напряжения может быть доминирующим фактором, вызывающим образование осевой трещины. C. Yang, и др. [41] поддержали это мнение, исследуя деформацию сдвига и нормальную деформацию при моделировании процесса прокатки стали 45 при 1100 °C. Недавно K. Yamane и др. [40] провели эксперименты с прокаткой вместе с компьютерным моделированием, и пришли к выводу, что комбинированные эффекты растягивающего напряжения и напряжения сдвига вызывают образование внутренней трещины. Однако эти два доминирующих элемента, в частности, напряжение сдвига, не были хорошо представлены в предыдущих моделях разрушения. Z. Pater и др. [36] предположили, что критерий максимального напряжения сдвига может применяться при определенных напряженных состояниях. Следовательно, для достижения высокой точности в прогнозировании разрушения металлов и сплавов при ПКП требуется дальнейшее развитие теорий и механизмов разрушения металлов и сплавов при пластической деформации.

Феноменологическая деформационная теория разрушения при пластическом деформировании металлов

Феноменологическая теория – это формулировка закономерностей, которые определяют взаимосвязь между различными феноменами (наблюдаемыми явлениями) в соответствии с фундаментальной теорией, но непосредственно из этой теории не вытекающими. Феноменологические теории описывают наблюдаемые свойства объектов и не рассматривают внутренние механизмы их реализации. Связи входных и выходных состояний называют (по англоязычной терминологии) феноменами. Таким образом, феноменологический подход к явлению пластического разрушения металлов – это и не фундаментальная теория и не эксперимент, хотя он создается с участием эксперимента, и результаты не могут быть описаны научными теориями.

Феноменологический деформационный критерий разрушения [1] построен на положении, что разрушение металла происходит после того как накопленная в конкретном металле деформация достигнет предельной (критической) величины $\Lambda_{ПР}$. В свою очередь эта предельная величина $\Lambda_{ПР}$ зависит от многих параметров деформации: напряженного состояния, температуры и скорости деформации, нелинейности накопления деформации, вида деформации: однонаправленной монотонной, разнонаправленной монотонной, разнонаправленной немонотонной.

Феноменологическая деформационная теория разрушения металлов при пластическом течении признана в мире, она создана член-корреспондентом РАН В.Л. Колмогоровым (Россия) [42]. Осуществлено развитие и усовершенствование этой теории [2, 11]. Получена наиболее совершенная на нынешний момент версия феноменологической деформационной теории разрушения металла при его пластическом течении [2]. Впервые предлагается оценивать пластичность металла в зависимости от напряженного состояния в виде двух независимых инвариантов тензора напряжений: среднего напряжения и параметра третьего инварианта тензора напряжений. Зависимость предельной величины накопленной деформации $\Lambda_{ПР}$, при которой происходит разрушение, от напряженного состояния строится в виде поверхности пластичности:

$$\Lambda_{ПР} = f\ (\sigma/K;\ \sqrt[3]{J_3(T_\sigma)}/K), \quad (5)$$

где σ/K – среднее напряжение; σ – среднее нормальное напряжение, Па; K – пластическая постоянная материала, Па; $\sqrt[3]{J_3(T_\sigma)}/K$ – параметр третьего инварианта тензора напряжений; $J_3(T_\sigma)$ – третий инвариант тензора напряжений, $Па^3$.

Впервые показана зависимость пластических свойств металла от трех видов деформации: однонаправленной монотонной, разнонаправленной монотонной и разнонаправленной немонотонной и процессов деформирования в каждом из указанных видов.

Разработаны новые экспериментальные методы определения пластических свойств металлов, в том числе путем определения плотности дислокаций в металле [2].

Разработка новой энергетической теории разрушения при пластическом деформировании металлов

Существующие в настоящее время, так называемые, энергетические методы расчёта пластичности металла с точки зрения физики таковыми не являются. Они представляют собой, как правило, произведение или одного из компонентов или инварианта тензора напряжений на инвариант тензора деформаций. Примером этому может служить критерий разрушения Cockcroft–Latham (2), часто применяемый исследователями.

По существу (2) – это интегральное значение среднего напряжения σ/K по степени деформации сдвига Λ' во времени, и по размерности эта величина безразмерная и, таким образом, не связанная с энергией информацией. Постоянная «с» определяется экспериментально методом растяжения цилиндрического образца. Ошибка расчета по выражению (2), согласно нашим исследованиям [10], превышает 200 %. По классификации критерий (2) правильнее можно было бы отнести к эмпирическим.

Анализ энергетических критериев (3) и (4) показывает необходимость учета влияния среднего напряжения на процесс разрушения. Средним напряжением σ/K принято называть [2] отношение среднего нормального напряжения $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) / 3$ к пластической постоянной материала K.

Отметим очевидные недостатки энергетических критериев (1) – (4) при оценке разрушения пластических материалов. Произведение главного растягивающего напряжения σ_1 или среднего напряжения σ/K на накопленные деформации не является по законам физики энергией, используемой на разрушение металла.

Энергия деформации единичного объема металла равна:

$$E_д = (\int_0^{\bar{\varepsilon}_1} \sigma_1 \cdot d\varepsilon_1 + \int_0^{\bar{\varepsilon}_2} \sigma_2 \cdot d\varepsilon_2 + \int_0^{\bar{\varepsilon}_3} \sigma_3 \cdot d\varepsilon_3) \cdot V_1, \quad (6)$$

где σ_1, σ_2, σ_3 – главные нормальные напряжения; ε_1, ε_2, ε_3 – главные линейные деформации; V_1 – единичный объем.

Введение в выражение (5) единичного объема $V_1 = 1$ объясняется необходимостью получения размерности энергии $E_Д$:

$$E_д = \frac{Н}{м^2} \cdot м^3 = Н \cdot м. \quad (7)$$

Энергия деформации $E_Д$ суммируется из энергии формоизменения $E_Ф$, энергии изменения структуры $E_С$, энергия накопления дислокаций $E_Н$, энергия зарождения и роста трещин $E_{ТР}$ и энергии $E_Т$, обеспечивающей рост температуры металла. Энергия разрушения $E_Р$ представляет собой часть энергии деформации $E_Д$ и суммируется из энергии зарождения и роста трещин $E_{ТР}$ и возможно части энергии накопления дислокаций $E_Н$.

Согласно исследования [2] на процесс разрушения пластических материалов влияют:

– среднее напряжение σ/K;

– параметр третьего инварианта девиатора напряжений $\sqrt[3]{J_3(D_\sigma)}/K$, где $J_3(D_\sigma)$ – третий инвариант девиатора напряжений;

– показатель нелинейности накопления повреждаемости ρ;

– показатель увеличения пластичности при разнонаправленном деформировании Ω;

– температура деформации T;

– скорость деформации ξ.

Логичным будет представить, что перечисленные факторы оказывают влияние на долю (часть) энергии разрушения $E_Р$ относительно всей энергии деформации $E_Д – E_Р / E_Д$.

Поскольку работа деформации (или энергия) представляет собой произведение двух тензорных величин напряжения и деформации, то согласно закономерностям тензорного исчисления произведение двух тензоров также является тензором, ранг r которого определяет выражение:

$$r = p + q, \tag{8}$$

где p и q – ранги перемножаемых тензоров.

Работа (или энергия) деформации – величина не векторная, а скалярная. По этой причине работу деформации необходимо оценивать одним из инвариантов полученного тензора более высокого ранга.

Тензор – это вид линейного многокомпонентного алгебраического объекта, заданного на векторном пространстве конечной размерности. Данный тензор для напряжений записывается в виде:

$$T_\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_X & \tau_{XY} & \tau_{XZ} \\ \tau_{YX} & \sigma_Y & \tau_{YZ} \\ \tau_{ZX} & \tau_{ZY} & \sigma_Z \end{vmatrix}, \tag{9}$$

где σ_X, σ_Y, σ_Z, τ_{XY}, τ_{YZ}, τ_{ZX} – нормальные и касательные напряжения, Па.

Выражение (9) – тензор ранга 2, симметричный.

При плоско-деформированном состоянии деформации в направлении оси OZ отсутствуют, ранг тензора становится 1 и он для напряжений записывается в виде:

$$T_\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_X & \tau_{XY} \\ \tau_{YX} & \sigma_Y \end{vmatrix}, \tag{10}$$

где σ_X, σ_Y, τ_{XY}, τ_{YX} – компоненты тензора нормальные и касательные.

Для деформации:

$$T_\varepsilon = \begin{vmatrix} \varepsilon_X & \gamma_{XY} \\ \gamma_{YX} & \varepsilon_Y \end{vmatrix}, \tag{11}$$

где ε_X, ε_Y, γ_{XY}, γ_{YX}, – компоненты линейной и сдвиговой деформации.

Произведение тензоров (10) и (11) будет искомой тензор, отражающий работу. Он будет симметричным тензором второго ранга:

$$T_Р = T_\sigma \cdot T_\varepsilon = \begin{vmatrix} P_X & k_{XY} & k_{XZ} \\ k_{YX} & P_Y & k_{YZ} \\ k_{ZX} & k_{ZY} & P_Z \end{vmatrix}. \tag{12}$$

В главных направлениях тензор (12) преобразуется в следующий вид:

$$T_Р = \begin{vmatrix} P_1 & 0 & 0 \\ 0 & P_2 & 0 \\ 0 & 0 & P_3 \end{vmatrix}. \tag{13}$$

Тензор (13) имеет три инварианта (скалярные величины), не зависящие от векторного направления тензора:

$$J_1(T_P) = P_1 + P_2 + P_3. \quad (14)$$

$$J_2(T_P) = P_1 \cdot P_2 + P_2 \cdot P_3 + P_1 \cdot P_3. \quad (15)$$

$$J_3(T_P) = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3. \quad (16)$$

Одна из величин $J_1(T_P)$, $J_2(T_P)$, $J_3(T_P)$ будет нашей искомой величиной локальной работы деформации.

Энергетическая теория разрушения металла при пластическом течении для плоско-деформированного состояния (2D) строится следующим образом:

– считается, что разрушение металла происходит после того как интегральное значение локальной работы деформации в материальной точке металла при её движении вдоль линии тока достигает предельной величины $A_{Л\,ПР}$;

– предельная величина определяется по одной из формул (14), (15), (16);

– предельная величина локальной работы деформации $A_{Л\,ПР}$ зависит от напряженного состояния, температуры деформации, скорости деформации, вида деформации, фазового состояния металла, технологической наследственности;

– теория распространяется на механизм дислокационной деформации с неограниченной пластичностью и не распространяется на механизм деформации в режиме сверхпластичности.

Таким образом, критерий разрушения в разрабатываемой энергетической теории разрушения металлов при пластическом течении формулируется следующим образом: разрушение металла происходит в материальной точке металла при её движении в очаге деформации вдоль линии тока в момент, когда локальная работа деформации $A_Л$ достигнет предельной величины $A_{Л\,ПР}$.

Предельная локальная работа деформация $A_{Л\,ПР}$ зависит от:

– напряженного состояния (среднего напряжения σ/K и параметра третьего инварианта тензора напряжений $\sqrt[3]{J_3(T_\sigma)}$ /K);

– температуры нагрева металла (или состояния без нагрева);

– фазового состояния металла, которое может изменяться с изменением температуры нагрева;

– вида деформации (однонаправленной, разнонаправленной, монотонной, немонотонной);

– скорости деформации.

Перечисленные параметры деформации, как правило, изменяются в материальной точки при её движении вдоль линии тока, в этой связи локальная работа деформации представляет собой интегральную зависимость:

$$A_Л = \int_0^t A dt, \quad (17)$$

где A – мгновенная величина локальная работа деформации; t – время.

Предельная локальная работа деформации также представляет собой интегральную зависимость:

$$A_{Л\ ПР} = \int_0^t A_{ПР} dt. \quad (18)$$

Критерий разрушения в этом случае запишется:

$$A_Л \geq A_{Л\,ПР}. \quad (19)$$

Локальная работа деформации представляет собой один из инвариантов симметричного тензора четвертого ранга, полученного путем умножения симметричного тензора напряжений второго ранга на симметричный тензор деформации второго ранга, при условии, что главные оси обоих тензоров параллельны:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & a_{45} \\ a_{51} & a_{52} & a_{53} & a_{54} & a_{55} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sigma_X & \tau_{XY} & \tau_{XZ} \\ \tau_{YX} & \sigma_Y & \tau_{YZ} \\ \tau_{ZX} & \tau_{ZY} & \sigma_Z \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \varepsilon_X & \frac{1}{2}\gamma_{XY} & \frac{1}{2}\gamma_{XZ} \\ \frac{1}{2}\gamma_{YX} & \varepsilon_Y & \frac{1}{2}\gamma_{YZ} \\ \frac{1}{2}\gamma_{ZX} & \frac{1}{2}\gamma_{ZY} & \varepsilon_Z \end{vmatrix}. \quad (20)$$

Для упрощения решения тензор четвертого ранга может быть свернут до тензора второго ранга, и в этом случае количество инвариантов сокращается до трех $J_1(T_P)$ (14), $J_2(T_P)$ (15), $J_3(T_P)$ (16).

Инварианты $J_1(T_P)$, $J_2(T_P)$, $J_3(T_P)$ могут иметь как положительное, так и отрицательное значение. Локальная работа деформации – величина только положительная. Для соблюдения этого условия, а также для корректности результата расчёта ведём новую шкалу напряжений. Общепринято [2, 11, 42–44] считать в теории пластического течения, что напряжения сжимающие – отрицательное величины, растягивающие – положительные, и равные нулю между этими двумя значениями.

Данное обстоятельство приводит при расчете работы к двум кажущимся противоречиям:

1) При сжимающих напряжениях работа становится отрицательной величиной. Это противоречит физике процесса деформации, так как при пластических деформациях генерирования энергии не происходит, а наблюдается только её поглощение. Следовательно, необходима шкала напряжений только с положительными значениями напряжений.

2) При напряжениях равных нулю, работа деформации формально должна быть по законам математики равна нулю. Реально же работа деформации при $\sigma = 0$ имеет определенное положительное значение, и это становится понятным, если вместо напряжения $\sigma = 0$ учитывать тензор напряжений, который в случае простого сдвига не равен нулю:

$$T_\sigma = \begin{vmatrix} 0 & \tau_{XY} \\ \tau_{YX} & 0 \end{vmatrix}. \quad (21)$$

По аналогии со шкалой температур по Цельсию и Кельвину не изменяя иные параметры определим, что σ_3 равно нулю при значение среднего напряжения $(\sigma/K)_\infty$, то есть когда предельная степень деформации сдвига равна бесконечности $\Lambda'_{ПР} = \infty$. Сжимающие напряжения деформации считаем положительными:

$$\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3. \quad (22)$$

По новой шкале напряжение σ_3 принимается для группы исследуемых металлов $\sigma_3 > 0$ для всей группы, и соответственно, $\sigma_3/K > (\sigma/K)_\infty$.

Проверку предложенной энергетической теории проведем по известным экспериментальным результатам [10]. Эксперименты проводили при поперечной прокатке в условиях плоско-деформированного состояния стали 45 при температурах T = 1000, 1100, 1200 °C. Эксперименты при температуре T = 900 °C не проводились, так как при этой температуре сталь 45 имеет иную структуру металла.

Напряжённое состояние определялось графическим методом построения полей линий скольжения при поперечной прокатке со степенями обжатия δ = 1,05; 1,10; 1,15;

1,20. Деформированное состояние определялось методом численного построение полей линий скольжения. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Напряженно-деформированное состояние при поперечной прокатке (T = 1000, 1100, 1200 °C, сталь 45, исходной диаметр D = 18 мм)

δ	1,05	1,10	1,15	1,20
σ_1/K на оси	2,18	1,61	1,20	0,74
σ_2/K на оси	1,18	0,61	0,20	–0,26
σ_3/K на оси	0,18	–0,39	–0,80	–1,26
ε_1	0,207	0,475	0,795	1,534
ε_2	0	0	0	0
ε_3	–0,207	–0,475	–0,795	–1,534

Локальная работа деформация в материальной точке на оси заготовки определялась по формулам:

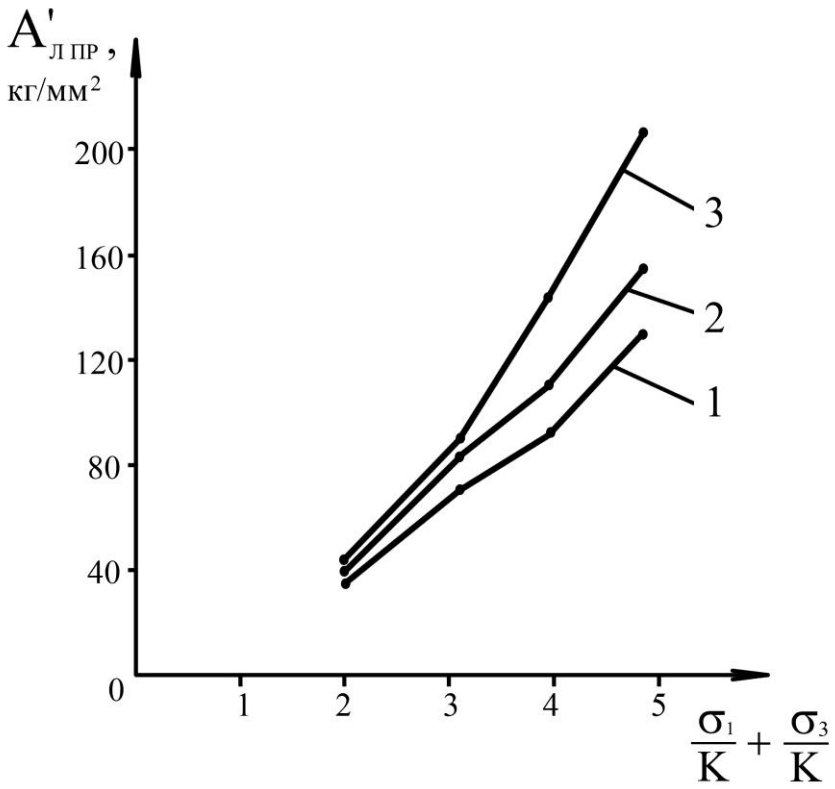
$$T_p = \begin{vmatrix} P_1 & 0 & 0 \\ 0 & P_2 & 0 \\ 0 & 0 & P_3 \end{vmatrix} = T_\sigma \cdot T_\varepsilon = \begin{vmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_3 \end{vmatrix}. \quad (23)$$

$$A_{Л\,ПР} = J_1(T_P) = P_1 + P_2 + P_3. \quad (24)$$

Результаты расчёта показаны в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2 – Значения предельной степени деформации $A_{Л\,ПР}$ и количества циклов нагружения до вскрытия полости N (сталь 45)

δ	1,05	1,10	1,15	1,20
$\frac{\sigma_1}{K} + \frac{\sigma_3}{K}$	2	3,14	3,96	4,88
T = 1000°C; K = 7,17 кг/мм^2; $\frac{A_{Л\,ПР}}{N}$, кг/мм^2	$\frac{33,8}{11,4}$	$\frac{67,4}{6,3}$	$\frac{90,3}{4,0}$	$\frac{128,8}{2,1}$
T = 1100°C; K = 5,02 кг/мм^2; $\frac{A_{Л\,ПР}}{N}$, кг/мм^2	$\frac{39,1}{18,8}$	$\frac{81,6}{10,9}$	$\frac{109,0}{6,9}$	$\frac{154,1}{4,1}$
T = 1200°C; K = 4,15 кг/мм^2; $\frac{A_{Л\,ПР}}{N}$, кг/мм^2	$\frac{42,3}{24,6}$	$\frac{88,5}{14,3}$	$\frac{142,4}{10,9}$	$\frac{186,4}{6,0}$



1 – T = 1000°C; 2 – T = 1100°C; 3 – T = 1200 °C

Рисунок 1 – Зависимость предельной локальной работы деформации $A_{Л\,ПР}$ от напряжений $\frac{\sigma_1}{K}+\frac{\sigma_3}{K}$ и температуры нагрева T образцов из стали 45 при поперечной прокатке в условиях плоско-деформированного состояния

Согласно [44] тензоры напряжений и деформаций (главные направления) в материальной точке металла при её движении вдоль линии тока всегда однонаправленны, и это обязательное условие для корректности формул (23) и (24).

На основании формулы (24) определялась предельная локальная работа деформации $A'_{Л\,ПР}$ в момент разрушения (критерий разрушения в новой энергетической теории разрушения при пластическом течение металла):

$$A_{Л\,ПР}=\int_0^t\left(\left|\sigma_1\cdot\varepsilon_1\right|+\left|\sigma_3\cdot\varepsilon_3\right|\right)dt=\varepsilon_1\cdot\left(\frac{\sigma_1}{K}+\frac{\sigma_3}{K}\right)\cdot K\cdot N \quad кг/мм^2, \qquad (25)$$

где N – количество циклов нагружения образца до момента разрушения.

Выводы

Впервые разработаны основы корректной, отвечающей законам физики, энергетической теории разрушения металлов при пластическом течении. Данную теорию отличает универсальность, она существенно дополняет и в ряде случаев упрощает феноменологическую деформационную теории разрушения металлов при пластическом течении, признанную в мире и созданную член-корреспондентом РАН В.Л. Колмогоровым, а также развитую и усовершенствованную автором публикации.

Критерием разрушения в предложенной теории является достижение локальной работы деформации материальной точки деформированного тела предельного значения при движении этой точки вдоль линии тока. Предельное значение работы деформации в предложенной теории представляет собой интегральное значение инварианта векторного произведения тензора напряжений на тензор деформаций.

Предельное значение работы деформации зависит от: напряженного состояния в очаге деформации, температуры металла, его фазового состояния, скорости и вида деформации, технологической наследственности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кожевникова, Г.В. Феноменологическая деформационная теория разрушения при пластическом течении металла / Г.В. Кожевникова // Актуальные проблемы прочности / В.А. Андреев [и др.]; под ред. В.В. Рубаника. – Молодечно: Типография «Победа», 2020. – Гл. 22. – С. 271–286.

2. Кожевникова, Г.В. Пластические свойства металлов и сплавов: феноменологическая деформационная теория разрушения при пластическом течении / Г.В. Кожевникова, В.Я. Щукин. – Минск: Беларуская навука, 2021. – 277 с.

3. Хеллан, К. Введение в механику разрушения / К. Хеллан, – М.: Мир, 1988. – 364 с.

4. Власов, А.В. О применении критерия Кокрофта–Лэтэма для прогнозирования разрушения при холодной объемной штамповке / Власов, А.В. // Известия Тул. ГУ. Технические науки. – 2017. – Вып. 11, Ч.1. – С. 46–58.

5. Hallquist, J.O. LS-DYNA Theoretical manual. / J.O. Hallquist. – LiVermore Software Technology Corporation, 1998. – 498 p.

6. Software manual FORGE3 Version 5.3. – Transvalor S.A., Sophia Antipolis, France, 2001.

7. DEFORM-3D User's Manual. – Scientific Forming Technologies Corporation, 2009.

8. Яковлев, С.С. Феноменологические модели разрушения кристаллических ортотропных материалов / С.С. Яковлев, Д.В. Дудка // Известия Тул. ГУ. Технические науки. – 2010. – Вып. 3. – С. 138–144.

9. Николаева, Е.А. Основы механики разрушения: учебное пособие / Е.А. Николаева. – Пермь: Изд. Пермского гос. техн. ун-та, 2010. – 103 с.

10. Кожевникова, Г.В. Теория и практика поперечно-клиновой прокатки / Г.В. Кожевникова. – Минск: Беларус. навука, 2010. – 291 с.

11. Щукин, В.Я. Основы поперечно-клиновой прокатки / В.Я. Щукин. – Минск: Наука и техника, 1986. – 223 с.

12. Fu, X.P. Past developments, current applications and trends in the cross wedge rolling process / X.P. Fu, T.A. Dean // Int. J. Mach. Tools Manuf. – 1993. – Vol. 33. – P. 367–400.

13. Hu, Z. Forming Technology and Simulation of Cross Wedge Rolling / Z. Hu, K. Zhang, B. Wang. – 1995.

14. Hu, Z. Research and industrialization of near-net rolling technology used in shaft parts / Z. Hu, B. Wang, Z. Zheng // Front. Mech. Eng. – 2018. – Vol. 13. – P. 17–24.

15. Pater, Z. Cross-Wedge Rolling / Z. Pater // Comprehensive Materials Processing. – 2014.

16. Hu, Z. Development of part rolling technology in China / Z. Hu, C. Yang, B. Wang, // Jixie Gongcheng Xuebao / J. Mech. Eng. – 2012. – Vol. 48. – P. 7–12.

17. Lee, H.W. Optimization of design parameters using a response surface method in a cold cross-wedge rolling / H.W. Lee, G.A. Lee, D.J. Yoon, S. Choi, K.H. Na, M.Y. Hwang // J. Mater. Process. Technol. – 2008. – Vol. 201. – P. 112–117.

18. Li, Q. Investigation of the morphology of internal defects in cross wedge rolling / Q. Li, M.R. Lovell, W. Slaughter, K. Tagavi // J. Mater. Process. Technol. – 2002. – Vol. 125–126. – P. 248–257.

19. Yang, C. Micro-mechanism of central damage formation during cross wedge rolling / C. Yang, H. Dong, Z. Hu // J. Mater. Process. Technol. – 2018. – Vol. 252. – P. 322–332.

20. Rice, J.R. On the ductile enlargement of voids in triaxial stress fields / J.R. Rice, D.M. Tracey // J. Mech. Phys. – 1969. – Vol. 17. – P. 201–217.

21. Gurson, A.L. Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth: part I – yield criteria and flow rules for porous ductile media / A.L. Gurson // J. Eng. Mater. Technol. – 1977. – Vol. 99. – P. 2.

22. Needleman, A. An analysis of ductile rupture in notched bars / A. Needleman, V. Tvergaard // J. Mech. Phys. – 1984. – Vol. 32. – P. 461–490.

23. Wen, J. The modified Gurson model accounting for the void size effect / J. Wen, Y. Huang // Int. J. Plast. – 2005. – Vol. 21. – P. 381–395.

24. Madou, K. Journal of the mechanics and physics of solids A. Gurson-type criterion for porous ductile solids containing arbitrary ellipsoidal voids – I : limit-analysis of some representative cell / K. Madou, J. Leblond // J. Mech. Phys. – 2012. – Vol. 60. – P. 1020–1036.

25. Nahshon, K. Modification of the Gurson Model for shear failure / K. Nahshon, J.W. Hutchinson // Eur. J. Mech. - A/Solids. – 2008. – Vol. 27. – P. 1–17.

26. Lemaitre, J. A continuous damage mechanics model for ductile fracture / J. Lemaitre // J. Eng. Mater. Technol. – 1985. – Vol. 107. – P. 83–89.

27. Wierzbicki, T. Calibration and evaluation of seven fracture models / T. Wierzbicki, Y. Bao, Y.W. Lee, Y. Bai // Int. J. Mech. Sci. – 2005. – Vol. 47. – P. 719–743.

28. Xue, L. Ductile fracture initiation and propagation modeling using damage plasticity theory / L. Xue, T. Wierzbicki // Eng. Fract. Mech. – 2008. – Vol. 75. – P. 3276–3293.

29. Cao, T.S. A comparative study of three ductile damage approaches for fracture prediction in cold forming processes / T.S. Cao, C. Bobadilla, P. Montmitonnet, P.O. Bouchard // J. Mater. Process. Technol. – 2015. – Vol. 216. – P. 385–404.

30. Li, Q. The establishment of a failure criterion in cross wedge rolling / Q. Li, M.R. Lovell // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2004. – 24. – P. 180–189.

31. Lee, H.W. Optimization of design parameters using a response surface method in a cold cross-wedge rolling / H.W. Lee, A. Lee, D.J. Yoon, S. Choi, K.H. Na, M.Y. Hwang // J. Mater. Process. Technol. – 2008. – Vol. 201. – P. 112–117.

32. Zhou, J. Analysis and experimental studies of internal voids in multi-wedge cross wedge rolling stepped shaft / J. Zhou, Y. Yu, Q. Zeng // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2014. – Vol. 72. – P. 1559–1566.

33. Mirahmadi, S.J. Investigating the effects of cross wedge rolling tool parameters on formability of Nimonic® 80A and Nimonic® 115 super-alloys / S.J. Mirahmadi, M. Hamedi, S. Ajami // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2014. – Vol. 74. – P. 995–1004.

34. Novella, M.F. Ductile damage modeling at elevated temperature applied to the cross wedge rolling of AA6082-T6 bars / M.F. Novella, A. Ghiotti, S. Bruschi, P.F. Bariani // J. Mater. Process. Technol. – 2015. – Vol. 222. – P. 259–267.

35. Komischke, T. A new experimental method for the evaluation of fracture criteria in bulk forming operations / T. Komischke, P. Hora, G. Domani // Forming Technology Forum. – Zurich, 2018. – P. 65–69.

36. Pater, Z. Prediction of crack formation for cross wedge rolling of harrow tooth preform. / Z. Pater, J. Tomczak, T. Bulzak, J. Bartnicki, A. Tofil // Materials. – 2019. – Vol. 12. – P. 2287.

37. Fu, X.P. Past developments, current applications and trends in the cross wedge rolling process / X.P. Fu, T.A. Dean // Int. J. Mach. Tools Manuf. – 1993. – Vol. 33. – P. 367–400.

38. Li, Q. Characterization of Failure Mechanisms in Cross Wedge Rolling / Q. Li // Dissertation. – University of Pittsburgh, 2003.

39. Novella, M.F. Ductile damage modeling at elevated temperature applied to the cross wedge rolling of AA6082-T6 bars / M.F. Novella, A. Ghiotti, S. Bruschi, P.F. Bariani // J. Mater. Process. Technol. – 2015. – Vol. 222. – P. 259–267.

40. Yamane, K. New ductile fracture criterion for prediction of internal fracture in skew rolling / K. Yamane, K. Shimoda, K. Kuroda // XV International Conference on Computational Plasticity. Fundamentals and Applications. – 2019.

41. Yang, C. Micro-mechanism of central damage formation during cross wedge rolling / C. Yang, H. Dong, Z. Hu // J. Mater. Process. Technol. – 2018. – Vol. 252. – P. 322–332.

42. Пластичность и разрушение / под общ. ред. В.Л. Колмогорова. – М.: Металлургия, 1977. – 336 с.

43. Сегал, В.М. Технологические задачи теории пластичности / В.М. Сегал. – Минск: Наука и техника, 1977. – 256 с.

44. Теоретические основы ковки и горячей объемной штамповки / Е.М. Макушок, А.С. Матусевич, В.П. Северденко, В.М. Сегал. − Минск: Наука и техника, 1968. − 408 с.

Глава 14 МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Cu-Sn И СПЕЧЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Витязь П.А.[1], Ковалёва С.А.[1], Жорник В.И.[1], Ляхов Н.З.[2]
[1]Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
[2]Институт химии твердого тела и механохимии СОРАН
г. Минск, Беларусь,
svetakov2021@gmail.com

Материалы оловянных бронз по-прежнему являются основными для применения в тяжелонагруженных узлах трения, в том числе подшипников, изготавливаемых методом порошковой металлургии [1-3]. Рост удельных механических и тепловых нагрузок, в том числе при ограниченной смазке и ее отсутствии, абразивное изнашивание, возникающих при эксплуатации машин и механизмов в экстремальных средах, требуют повышения термостойки, прочности и износостойкости бронзовых материалов. Решение данной задачи связано с развитием с одной стороны методов дисперсного упрочнения материала путем ведения частиц тугоплавких соединений, в том числе и наноразмерных [4], с другой - создания термически упрочняемых материалов, в том числе наноструктурированных, обеспечивающих сочетание высокой износостойкости в широком температурном диапазоне при общем снижении энергозатрат [5,6]. Особое внимание в работах уделяется равномерному диспергированию интерметаллических, тугоплавких частиц в структуре. Одним из вариантов технологического решения, позволяющих реализовать упрочнение материалов, является получение пересыщенных твердых растворов и инициирование последующего дисперсионного упрочнения материала интерметаллидами при термической обработке [7]. Эффект упрочнения материала и термическая устойчивость его структуры напрямую зависят от степени пересыщения твердого раствора, определяющей количество дисперсных включений. Реализация подобного механизма упрочнения в медных сплавах достигается стандартной обработкой путем закалки на пересыщенный твердый раствор от 780°С с последующим старением при 310-350 °С [8], при котором происходит распад пересыщенного твердого раствора. В качестве легирующих компонентов применяют системы, образующие равновесные твердые растворы с ограниченной растворимостью или практически нерастворимых, для которых растворимость компонентов уменьшается с понижением температуры.

Для Cu-Sn закалкой от 400 °С удается получить твердые растворы с предельным содержанием олова (X^{Sn}) не более 7,7 [9] - 8 ат.%[10]. В равновесном же состоянии при содержании более 6–8 масс. (3,3-4,5 ат.) %Sn в структуре сплавов уже формируется эвтектоид (α + δ-$Cu_{41}Sn_{11}$).

Согласно равновесной диаграмме состояния Cu-Sn [10] максимальная растворимость Sn в Cu составляет X^{Sn}_0 = 9,1ат.% при *T*=550 ºС с параметром решетки твердого раствора *a* = 0,37046 нм, при *T*=700°С - X^{Sn}_0 = 8,7 ат.%(15,10 мас%) с параметром *a* = 0,3695 нм, а при *T*=250 °С снижается до X^{Sn}_0 = 5,7 ат.%. Кривая растворимости олова в меди имеет ретроградный характер в диапазоне *T*=350÷520 °С. В системе образуются фазы: δ-$Cu_{41}Sn_{11}$, ξ-$Cu_{10}Sn_3$, ε-Cu_3Sn, η-$Cu_{6.26}Sn_5$ [9,10]. Фазы β, γ и η образуются по перитектическим реакциям при температурах 798, 755 и 415 С. С понижением температуры распад δ-фазы протекает чрезвычайно медленно. Практически в сплавах, содержащих до 20% Sn, ε-фаза отсутствует. Фаза δ-$Cu_{41}Sn_{11}$ - продукт распада ОЦК-фазы γ-Cu_3Sn при температуре 520°С твердая и хрупкая. Распад δ-фазы на α + Cu_3Sn (ε-фаза) начинается при температуре 350°С с границами гомогенности 25,7 ÷ 27,5 ат. (39,2 ÷ 41,0 мас.) % Sn.

В практике применяют преимущественно сплавы с содержанием 10-12мас.% Sn. Более высокое содержание олова приводит к повышению предела прочности материала, но сопровождается высокой хрупкостью, что обусловлено присутствием в структуре эвтектоида. Широкий температурный интервал кристаллизации

обуславливает большую склонность к дендритной ликвации, низкую жидкотекучесть, рассеянную усадочную пористость. После отжига бронзы характеризуются зернистой (полиэдрической) структурой. Дисперсионное упрочнение обеспечивается в сплавах меди и бериллия [8], однако последний является дорогостоящим и токсичным металлом.

Одним из методов получения порошков наноструктурированных материалов и композитов пересыщенных твердых растворов является механохимический синтез (МХС) или механическое сплавление (МС), который относится к группе методов твердофазного деформационного синтеза, осуществляется в высокоэнергетичных механореакторах типа планетарной шаровой мельницы [11]. Высокоэнергетические воздействия обеспечивают возможность получения наноструктурированных материалов за счет импульсного ударно-сдвигового нагружения без использования энергоемкого и дорогостоящего прессового оборудования. По литературным данным таким методом удается увеличить растворимость компонентов не только в системах с ограниченной растворимостью, но и нерастворимых, например Cu-Bi, Fe-Bi [12,13].

В этой связи представляет интерес изучение растворимости олова в меди в условиях высокоэнергетической механической обработки и свойств спеченных материалов на их основе. Для изучения степени пересыщения при механическом сплавлении Cu-Sn и термической стабилизации сплава представляет интерес диапазон с содержанием олова 12–18 масс.%.

Материалы и методы исследований

В качестве исходных материалов использованы бинарные смеси меди ПМС-1 (ГОСТ 4960-75) и олова марки ПОЭ (ГОСТ 9723-73) грануляцией 20–40 мкм с содержанием олова 12 (6,8 мол.%), 15 (8,6 мол.%) и 18 (10,5 мол.%) масс.%. Высокоэнергетическую обработку смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с длительностью 8-30 мин в атмосфере аргона (объем барабана 250 см^3, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин). Энергонапряженность мельницы I = 7 Вт/г [14]. Доза введенной механической энергии определяется как $D=I \cdot t$ кДж/г (где t – длительность обработки) Получаемые механокомпозиты характеризуются неравновесным состоянием, для изучения применялись порошки с длительностью выдержки в естественных условиях 1800 суток после синтеза.

Компактирование порошков с предварительным удалением адсорбированных веществ проведено на прессовой установке ДО-138 Б в графитовых нагревателях при давлении 20 МПа и температуре спекания 950 °С с изотермической выдержкой 30 мин с последующим медленным охлаждением на воздухе. Диаметр цилиндрических образцов после спекания составил 10 мм, высота 8 мм. Отжиг образцов проводили в среде графита при температурах 250 °С, 350 °С и 520 ºС с выдержкой 1 час.

Рентгенодифракционные исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) в конфигурации θ–2θ с шагом 0,05˚ в CuK_α излучении с временем накопления на точке 3 с. Рентгенофазовый анализ получаемых продуктов проведен с использованием базы данных *PDF*-2. Количественный анализ проведен по методу Ритвельда. Рентгеноструктурный анализ (РСА) с расчетом и уточнением профильных и структурных параметров выполнен по методу наименьших квадратов для полнопрофильных дифрактограмм в ПО TOPAS с использованием итерационной процедуры Pawley. Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов <L>, нм и микронапряжений e, %) проведены с использованием «double Voight» методологии [15]. Для разделения вкладов в уширение пиков от <L> использована функция Лоренца, от микронапряжений e – функция Гаусса.

Дифференциальная сканирующая калориметрия порошков механосинтезированной бронзы выполнена на приборе STA 449F1 (NETZSCH) в среде аргона со скоростью нагрева 10 град/мин в диапазоне 20–1100 °С с двойным нагревом. Второй нагрев осуществлялся после охлаждения образца до 20 °С.

Оценка триботехнических свойств проводилась на автоматизированном трибометре АТВП по схеме возвратно-поступательного перемещения образца [16] в условиях сухого трения. В качестве триботехнических характеристик выбраны

массовый износ и коэффициент трения. В качестве контртела использовалась пластина закаленной углеродистой стали У8 с твердостью 64–65 HRC (800 HV 30). Средняя скорость перемещения образца – 0,1 м/с, нагрузка P=1,5МПа. Интенсивность изнашивания *I*q определялась как отношение потери массы к пути трения.

Результаты экспериментов

По данным рентгенофазового анализа формирование однофазного продукта при высокоэнергетической обработки порошковых смесей меди и олова в планетарной шаровой мельнице АГО-2 происходит в интервале 8-30 мин (рис.1).

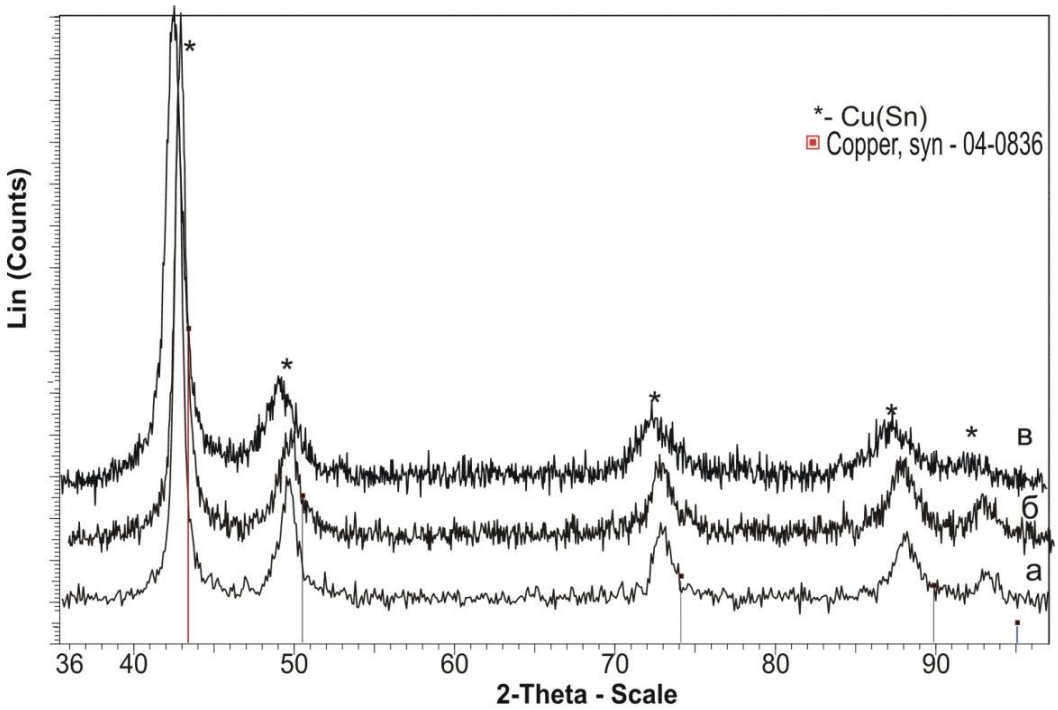


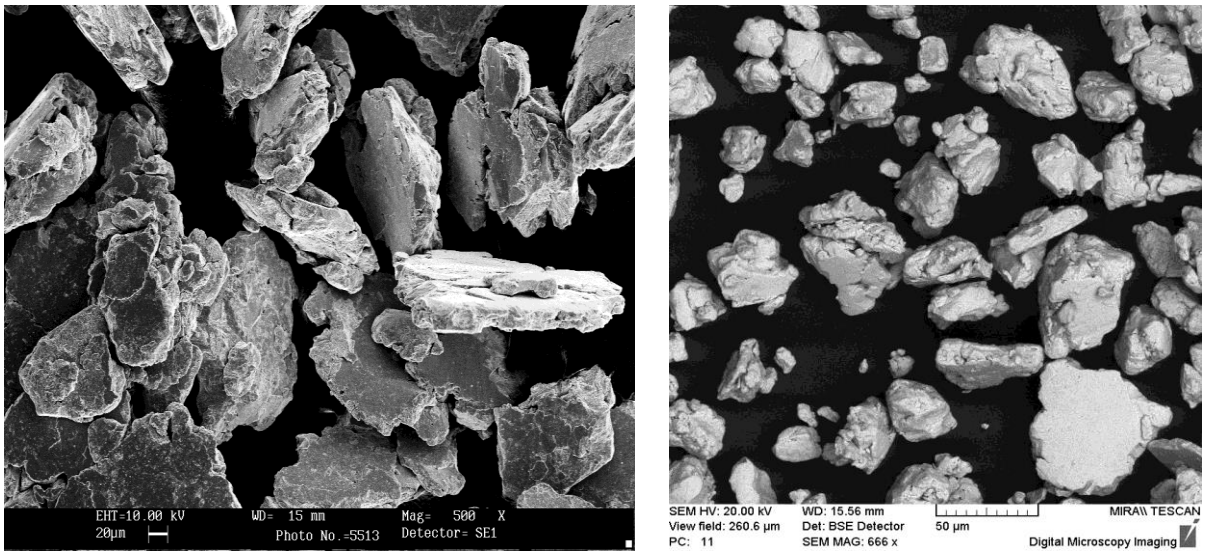
Рисунок 1 - Дифрактограммы порошков механокомпозитов, полученные после высокоэнергетической обработки в планетарной шаровой мельнице АГО-2 порошков меди и олова: а – Cu-12Sn D=3,4 кДж/г; б - Cu-15Sn D=12,6 кДж/г; в - Cu-18Sn D=12,6кДж/г

Для получения пересыщенных твердых растворов длительность синтеза составила для Cu-12Sn – 8 мин (затраченная доза механической энергии D=3.4 кДж/г), Cu-15Sn и Cu-18Sn – 30 мин (D=12.6 кДж/г). Наблюдаемая закономерность увеличения дозы синтеза твердых растворов с повышением содержания олова в смеси согласуется с ранее полученными данными [17]. В таблице 1 приведены параметры кристаллической решетки α твердого раствора меди порошков механокомпозитов. Используя эмпирическое правило Вегарда о линейной зависимости между параметрами кристаллической решётки сплава и концентрацией элементов, можно показать, что в условиях высокоэнергетической обработки практически полностью удается растворить олово в меди с содержанием олова X^{Sn}=12-15мас.%. Увеличение X^{Sn} в исходной смеси до 18 мас.% приводит к уменьшению его растворимости в твердом растворе от 8,4 до 6,8 ат.% (табл. 1) при этом уровень микронапряжений увеличивается в ~1,5 раза. Размер кристаллитов твердого раствора не зависит от концентрации олово и составляет 13±1 нм.

Таблица 1 - Данные РСА фазы αCu(Sn) для порошков, полученных механохимическим синтезом смеси Cu-*X*Sn

X^{Sn} *Mac%*	*a,* Å	*L,* нм	*e,* %	*Am%*
12	3.678	12	1,258	6,7
15	3,695	14	1,312	8,4
18	3,679	11	1,999	6,8

Порошки механокомпозитов однофазного твердого раствора α Cu(Sn) по данным электронно-сканирующей микроскопии (рис.2) имеют крупный размер и широкий диапазон 60-150 мкм независимо от концентрации олова, а их насыпная плотность составляет 3,7-3,9 г/см^3.



а б

Рисунок 2 - СЭМ-изображение механохимически синтезированных порошков твердого раствора Cu-12Sn (а) и Cu-18Sn (б)

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии для механосинтезированного порошка твердого раствора состава Cu-18Sn наблюдается три эндотермических эффекта, и один незначительный экзотермический эффект около значения T=250 °C, характерный только при первом нагреве, который может быть связан с выделением интерметаллида δ-фазы (рис.3, табл.2).

Таблица 2 - Тепловые эффекты МХС твердого раствора состава Cu-18мас%Sn

Нагрев	1 пик, T °C	2 пик, T °C	3 пик, T °C
1-й	507	792	905–1085
2-й	518	793	816–1020

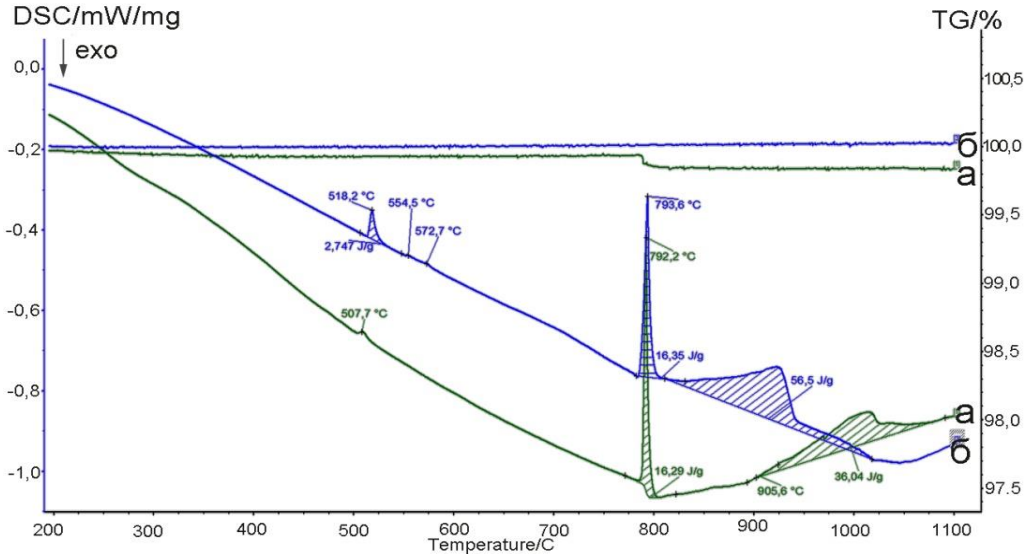


Рисунок 3 – ДСК и ТГ порошков механокомпозита состава Cu-18Sn:
а – первый нагрев, б – повторный нагрев

Согласно диаграмме состояния [10] (рис.4), первый эндотермический тепловой эффект обусловлен образованием γ-фазы Cu_3Sn в эвтектоидной реакции δ-фазы и меди γ←(Cu)+δ$Cu_{41}Sn_{11}$.

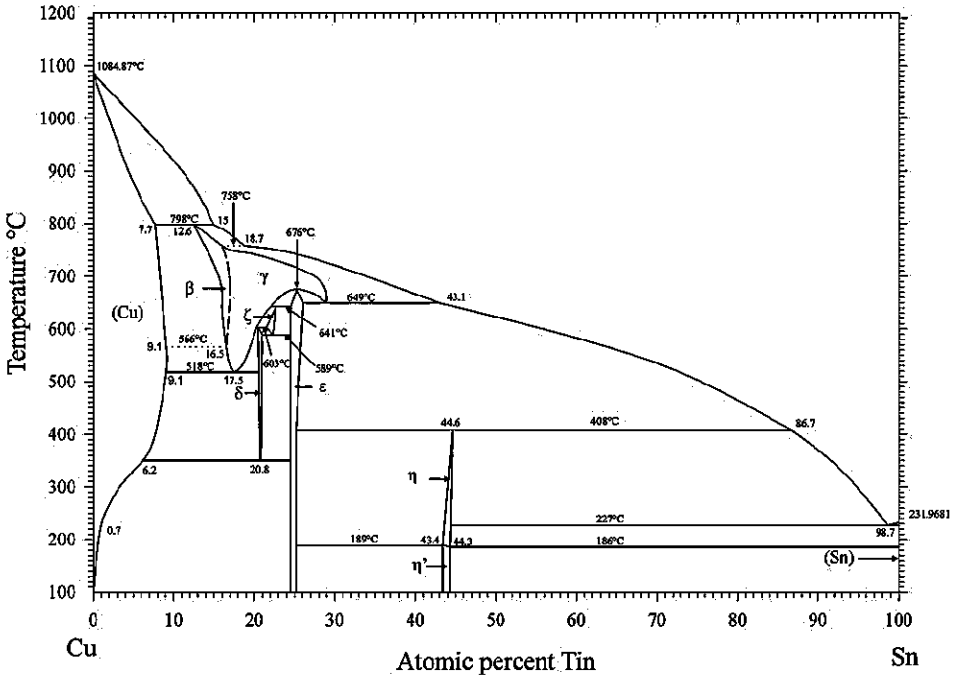


Рисунок 4 – Равновесная диаграмма состояния Cu-Sn [10]

Образование интерметаллида проходит с малым поглощением тепла *ΔH* и снижением температуры на 13 °C относительно равновесного состояния (T=520 °C) (табл.2). При повторном нагреве эвтектоидная реакция проходит в соответствии с равновесной диаграммой при температуре 518°C и увеличением *ΔH*

Температура перитектической реакции (798 °C) изменяется незначительно. При первом нагреве механосинтезированных порошков отсутствуют тепловые эффекты формирования *β*-фазы, а при повторном – регистрируются весьма незначительный эндотермический эффект с последующей перитектической реакцией с формированием жидкой фазы (Cu) + *L* при *T*=793 °C, что соответствует равновесной диаграмме состояния. Незначительные дополнительные эндотермические эффекты при 554 °C могут быть связаны с полиморфной трансформацией *β*-твердого раствора [10].

Процесс плавления бронз является поливариантным и протекает в интервале температур между солидусом и ликвидусом и при первом нагреве на 90°C выше, чем при повторном нагреве. Убыль массы активированного образца при температуре 789 °C составила 0,3 %, и может быть обусловлена дегазацией при появлении жидкой фазы в перитектической реакции. При повторном нагреве изменения массы не происходит.

Таким образом, механосинтезированные бронзы имеют более низкие температуры эвтектоидных реакций в отличие от равновесной диаграммы состояния, но более высокую температуру плавления.

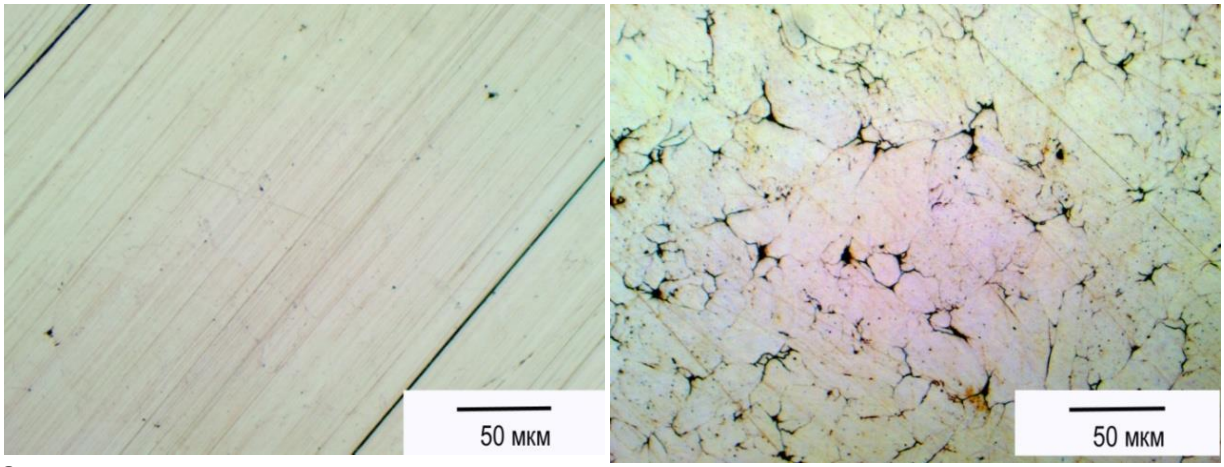
Спекание МХС бронз при T=950 °C согласно данным ДСК реализуется через расплав, однако по данным рентгенофазового анализа в сплавах сохраняется фаза пересыщенного твердого раствора (табл.3), при этом концентрация олова в твердом растворе для состава с содержанием олова X^{Sn}=18%, увеличивается и достигает предельного значения X^{Sn}_0 = 8,7 ат.% (15,10 мас.%).

Таблица 3 - РСА параметры фазы αCu(Sn) для сплавов механосинтезированных бронз до и после отжига при температурах 350 °С и 520 °С

X^{Sn}	12%			15%			18%		
	Исход	350°С	520°С	исх	350°С	520°С	исх	350°С	520°С
a, Å	3,679	3,678	3,678	3,696	3,683	3,699	3,698	3,669	3,691
L, нм	74	97	112	20	63	85	17	37	68
e, %	0,611	0,542	0,324	0,557	0.788	0.259	0,797	0,9365	0,209
Am.%	6,8	6,7	6,7	8,5	7,2	8,8	8,7	5,7	8,0

При спекании МХС бронз с содержанием олова X^{Sn} = 12-15 мас.% формируется без пористая структура (рис.5 а). Порошки с концентрацией олова X^{Sn} =18% хуже спекаются и в сплаве присутствуют поры 5-8 об.% даже при реализации жидкофазного спекания (рис. 5 б).

Для сплавов X^{Sn} =15-18 мас.% при отжиге *T*=350 °С происходит распад пересыщенного раствора с уменьшением параметров кристаллической решетки, что связано по данным рентгенофазового анализа (рис.6) с выделением частиц δ-фазы $Cu_{41}Sn_{11}$. Наибольшее уменьшение параметра решетки *a* наблюдается для пересыщенного твердого раствора меди X^{Sn} =18 %. Количество δ-фазы увеличивается в 2 раза с 6 об.% для сплава X^{Sn} =15 % до 12 об.% для сплава X^{Sn} =18 %.



а б

Рисунок 5 – Оптическое изображение структуры сплавов, спеченных на основе порошков медь-олово: а – МХС твердого раствора Cu-12Sn, б – МХС твердого раствора Cu-18Sn

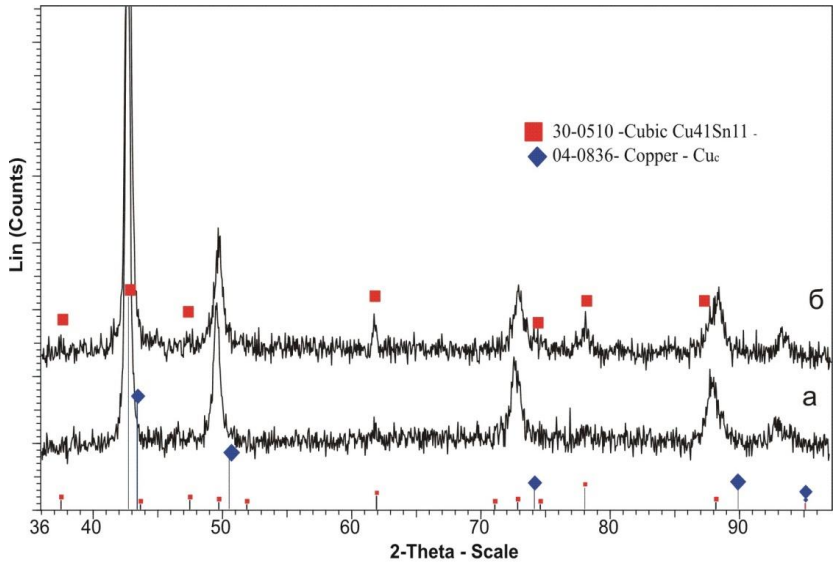


Рисунок 6 - Дифрактограммы спеченных механосинтезированных бронз после отжига при Т=350 °С, 1 час: а – Cu-15Sn; б - Cu-18Sn

После отжига при Т=520 °С концентрация олова в твердых растворах опять повышается до 8,0-8,8 ат%, а на дифрактограмме для X^{Sn} =18 % могут быть выделены ζ-фаза $Cu_{10}Sn_3$ с пространственной группой Р63 и δ-фаза $Cu_{41}Sn_{11}$ (рис.7). После охлаждения материал является дисперсионно-упрочненным частицами округлой формы (рис. 8).

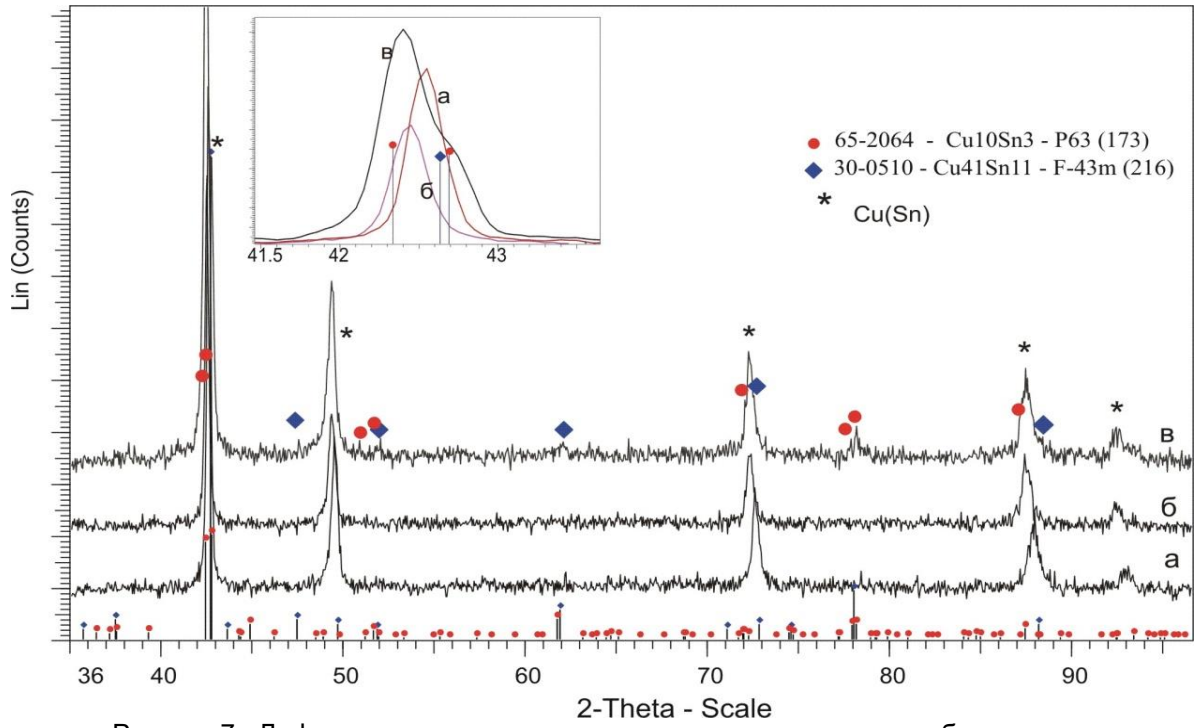
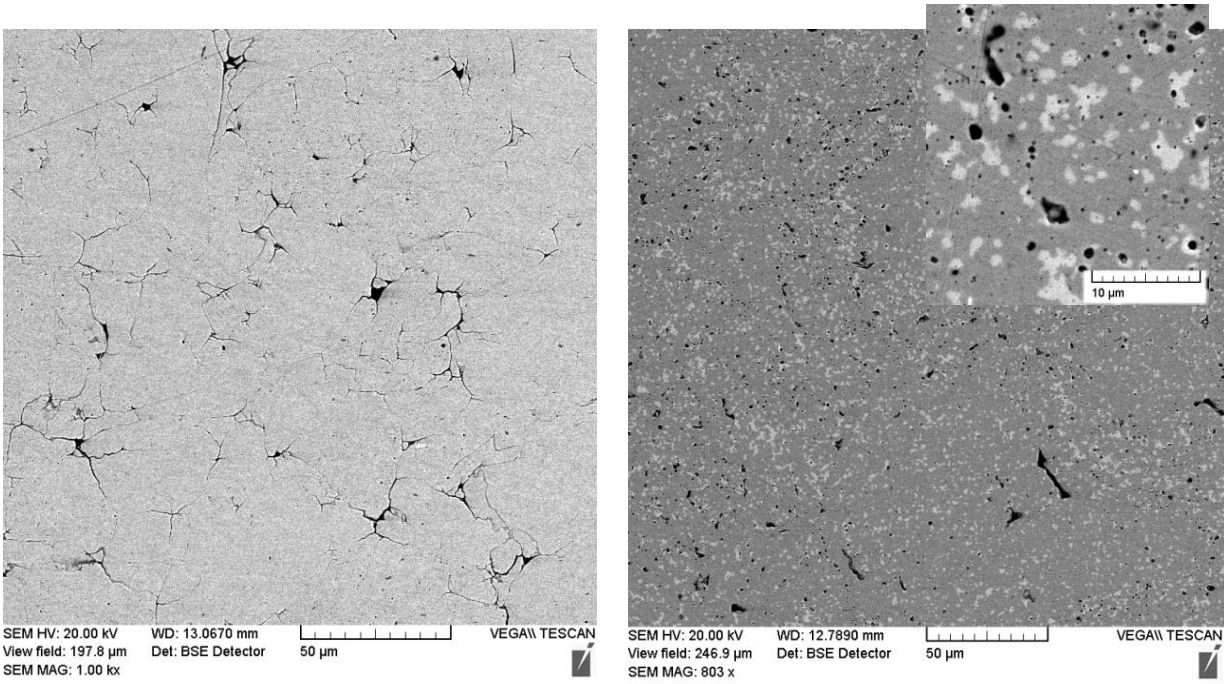


Рисунок 7 - Дифрактограммы спеченных механосинтезированных бронз после отжига при Т=520 °С, 1 час: а – Cu-12Sn; б - Cu-15Sn; в – Cu-18Sn



а б

Рисунок 8 – СЭМ изображение микроструктуры сплава МХС-композитов состава Cu-18Sn до (а) и после отжига при Т=520 °С (б)

В микроструктуре сплава X^{Sn} =18 % после отжига Т= 520 °С регистрируется наличие включений размером 0,1-1 мкм в количестве 11 об.% с сохранением

рассеянной пористости до ~4 %, образующейся за счет адсорбированных газов на поверхности порошков.

В сплаве с содержанием олова X^{Sn} =12 % выделения интерметаллидов после серии отжигов при температурах 250 С°, 350 С° и 520 С° не наблюдается.

Размер кристаллитов твердого раствора α-Cu(Sn) в общем случае с увеличением температуры отжига растет (табл.3). При этом сплавы X^{Sn} =15-18% остаются наноструктурированными и после высокотемпературного отжига Т=520 °С. Наименьшие значения размера кристаллитов *L* достигаются для механокомпозитов состава Cu-18Sn. Так, для сплава X^{Sn} =15% *L* увеличивается в 4,2 раз, а для сплава X^{Sn} =18 % – в 2,3 раза (табл.3). В отожжённых высокооловянных материалах при Т=350 °С уровень микронапряжений возрастает на 20-40%, а после отжига Т=520 °С снижается в 2-4 раза.

Значения микротвердости бронз при отжиге сплавов с содержанием олова X^{Sn}=15-18% повышаются (рис.9) и достигают максимума при 250-350 С°, а затем снижаются. Аналогичная закономерность упрочнения при низких температурах отжига характерна и для сплавов аналогичных составов, но полученных твердофазным спеканием [17].

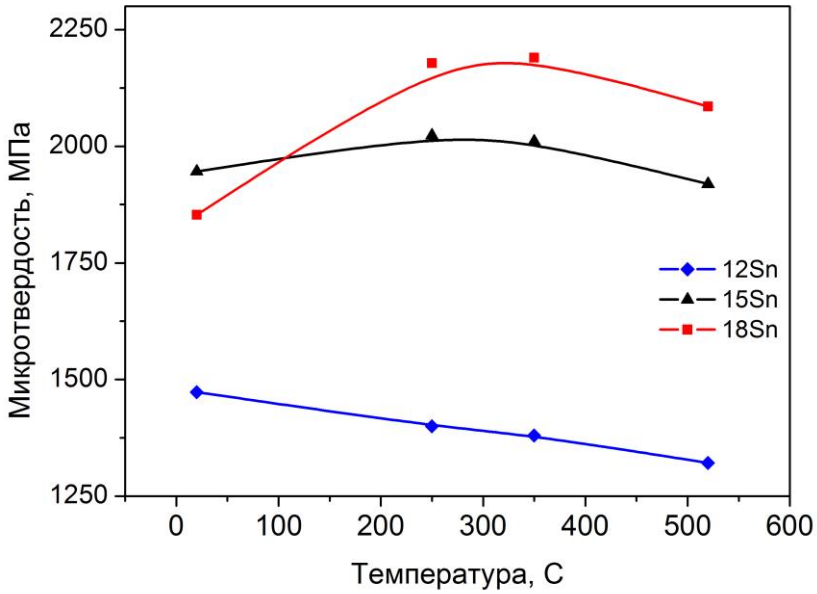


Рисунок 9 - Зависимость значений микротвердости от температуры отжига

При повышении температуры отжига до 520 °С микротвердость незначительно снижается. Для сплава с содержанием олова X^{Sn} =18% высокотемпературный отжиг в целом приводит к повышению микротвердости на ~13% до Hμ =2085±36 МПа. Сплав с содержанием олова X^{Sn} =12 мас.%, полученный жидкофазным спеканием, имеет микротвердость после отжига Hμ = 1473±58, что находится на уровне бронзы БрОФ-10 (табл.4).

Таблица 4 - Триботехнические характеристики образцов на основе механосинтезированных бронз, полученных спеканием при Т=950 °С

Материал	Интенсивность изнашивания, мг/м	Коэффициент трения	Микротвердость *Hμ*, МПа
БрОФ 10-1	0,046	0,98-1,12	1372±77
CuSn18	0,026	0,8-0,9	1853±96
CuSn18, отжиг 520 С	0,023	0,8-0,9	2085±36
CuSn12	0,042	0,7-0.9	1473±58
CuSn12, отжиг 520 С	0,035	0,7-0,9	1321±37

По данным триботехнических испытаний (табл.4) сплавы механосинтезированных бронз с высоким содержанием олова обладают повышенной износостойкостью. Показатели интенсивности изнашивания относительно БрОФ 10-1 снижаются в 1,3-2 раза.

Таким образом, механохимическим методом удается повысить растворимость олова в меди в материалах до предельных значений 8,7 ат.% без закалки, что позволяет реализовать дисперсионное упрочнение сплава при дальнейшей термической обработке при Т= 250-350 °С. Полученные триботехнические параметры сплавов находятся на уровне бериллиевых бронз [18].

Обсуждение полученных результатов.

При высокоэнергетическом импульсном ударно-сдвиговом нагружении смеси меди и олова образование твердых растворов проходит ряд эволюционных процессов структуры и фазового состава. Согласно феноменологической модели, связывающей состав порошковых смесей и режимы высокоэнергетической механической обработки с фазообразованием и свойствами механокомпозитов [19], значительное влияние оказывают процессы фрагментации структуры до наноуровня и концентрационное распределение компонент с их зернограничным взаимодействием. Различия в интенсивности протекания диффузионных процессов вдоль границ зерен и из границ в объем зерна приводят к неоднородности в распределении компонент с образованием пересыщенных граничных слоев.

Так, согласно полученным данным РСА, концентрация формируемого твердого раствора оказывается ниже вводимого количества олова, что предполагает образование его зернограничных сегрегаций. В такой ситуации концентрационное перераспределение исходного количества X олова будет определяться размером зерна L и толщиной зернограничного слоя t, доля которых определяется как [20]:

$$X = f_b X_b + (1 - f_b) X_g \quad (1)$$

где $f_b = 1 - (\frac{L-t}{L})^3$, X_b, X_g – концентрации растворенного вещества в межзеренных границах и зерне, удовлетворяющие соотношению для средней концентрации f_b, $f_g = 1 - f_b$ – объемная доля межзеренных границ и зерен соответственно.

С уменьшением размера зерен объемная доля границ раздела значительно возрастает и при L/t=10 составляет $f_b = 0{,}271$ [20]. Согласно полученным данным (табл.3, формула (1)), для высокооловянных составов с исходным содержанием X^{Sn} в смеси выше предельного значения растворимости X^0=8,7 ат% пересыщение зернограничных слоев оловом (X_b) над его концентрацией в объеме зерна (X_g) ($b=X_b/X_g$) имеет экспоненциальную зависимость (рис.10). В порошках механокомпозитов Cu-18Sn пересыщение b значительно выше (в ~1,7раз), чем в сплавах, что определяет их высокий химический потенциал при спекании.

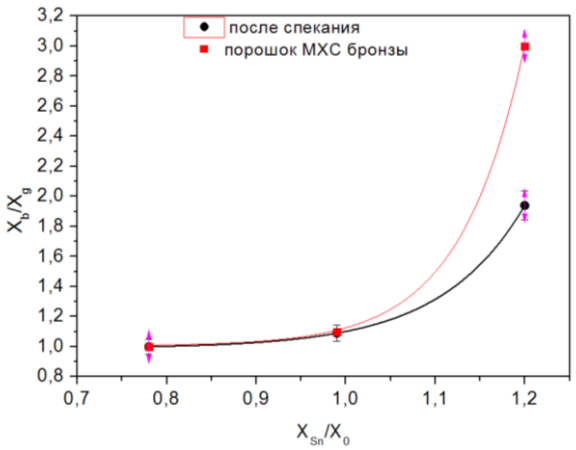


Рисунок 10– Кривые концентрационного распределения в зависимости от длительности синтеза (а) и аппроксимация экспериментальных данных коэффициента обогащения в зависимости от концентрации олова в смеси (б)

Оценивая локальный состав зернограничной области механокомпозита состава Cu-18Sn (1) содержание олова достигает X_b~20 ат.%, а для его сплава снижается до X_b = 15,7 ат.%.

В работах Б.С. Бокштейна и А.Н. Смирнова для систем с ограниченной растворимостью и химическими соединениями предложена двухфазная модель строения зернограничных областей [21,22], согласно которой, в границе зерна могут образовываться ассоциаты с атомной конфигурацией, близкой к составу фазы в зерне, находящейся в равновесии согласно фазовой диаграмме. Исходя из предположения об идентичности химической природы ассоциатов в ЗГФ и объеме, полагают, что, если концентрация в ЗГФ достигает предела растворимости (X_0), то образуются ассоциаты состава X_c=X_b–X_0. В результате, ЗГФ представляет собой квазиатомную смесь двух компонентов: твердых растворов с постоянной концентрацией на уровне предела растворимости X_0 и состава *Xc*, содержащего ассоциаты (кластеры) химического соединения.

Образование упорядоченных ассоциатов способствуют увеличению степени порядка структуры в зернограничном твердом растворе, но не образуют новых межфазных поверхностей раздела. Рост зернограничных сегрегаций и увеличение степени упорядочения, определяемое количеством ассоциатов, будут определять и снижение интенсивности диффузионных процессов [23,24], что, например, в случае состава Cu-18Sn приводит к механохимическому синтезу твердого раствора с более низким содержанием олова X_g относительно состава Cu-15Sn (табл.1).

Таким образом, в соответствии с равновесной диаграммой состояния (рис. 4) можно полагать, что структура зернограничных областей в порошках механокомпозита состава Cu-18Sn представлена твердым раствором с возможным формированием локальных упорядоченных ассоциатов (кластеров) X_c по типу β-фазы (пространственная группа Im-3m). Повышение растворимости олова в твердых растворах меди при механохимическом синтезе обусловлено зернограничными процессами. После спекания в сплавах высокооловянных механосинтезированных бронз зернограничные прослойки также имеют неупорядоченную структуру твердых растров с различными локальными концентрациями.

При низкотемпературном отжиге (250-350 °С) в сплавах пересыщенных твердых растворов механосинтезированных бронз по данным микротвердости (рис.9) наблюдается упрочнение сплавов, что связано с распадом твердых растворов. Количество олова в объёме зерна снижается, а уровень микронапряжений растет, и тем больше, чем выше концентрация олова в составе, что обусловлено формирование включений с когерентными и полукогерентными границами. Повышение микротвердости с увеличением X^{Sn} от 15 мас.% до 18 мас.% может быть обусловлено как увеличением количества частиц стабильной фазы, так и уплотнением зон Гинье – Престона. В таких случаях рост критического напряжения сдвига т в зависимости от расстояния между выделениями *l* описывается как $\tau = Gb/l$ (*G* – модуль сдвига матрицы; *b*– вектор Бюргерса дислокации).

Незначительное снижение микротвердости при повышении температуры отжига до 520 °С может быть вызвано как увеличением расстояний между выделениями при их коагуляции, так и формированием более стабильных фаз с уменьшением упругих напряжений (табл. 3) в матрице при замене когерентных и полукогерентных выделений на некогерентные.

Распад твердого раствора, процессы коагуляции и сфероидизации частиц избыточной фазы происходят, предположительно, путем диффузионных процессов. Так, в силу того, что сплавы механосинтезирвоанных высокооловянных бронз имеют химически неоднородный α-твердый раствор, выделяемые частицы будут различаться по величине. Согласно уравнению Томпсона, концентрация атомов олова в α-Cu(Sn) зависит от кривизны поверхности раздела α и β фаз [25]. В α-твердом растворе концентрация компонента олова вблизи мелких частиц β-фазы больше, чем его содержание около крупных. В результате в α-фазе создаются диффузионные потоки атомов олова, нарушающие равновесие у границ раздела. Диффузия атомов олова от

мелких частиц способствует их выходу из частиц β-фазы в α-фазу, что приводит к их растворению и повышению концентрации олова в решетке до предельных значений (табл.3), а поток олова к крупным частицам вызывает их рост (коагуляцию) (рис.8). Разделение избыточных фаз решеткой матрицы будет препятствовать их коагуляции и способствовать равномерному распределению.

Микротвердость и распределение интерметаллидных фаз в структуре при испытаниях на износ оказывают значительное влияние на стабильность сформированного трибослоя и определяют сочетание механизмов адгезионного и абразивного изнашивания [26-28]. В медных сплавах адгезионный износ является основным механизмом изнашивания [6], [29] и в общем случае происходит при переносе материалов с более мягкой на более твердую поверхность [26], [29]. Адгезионный износ приводит к увеличению коэффициента трения. В этой связи применение механосинтезированных бронз снижает адгезионные взаимодействия в паре трения за счет повышения микротвердости материалов, что способствует снижению коэффициента трения в 1,2-1,4 раза.

По литературным данным в формировании трибослоя и его устойчивости на медных сплавах играют роль происходящие окислительные процессы [30]. Так, высокая адгезия и неоднородность поверхности приводят к постоянному обновлению контактной поверхности. Микроструктурная модификация механосинтезированных бронз способствует равномерному распределению твердых интерметаллических соединений, что не только повышает микротвердость, но и снижает скорость изнашивания за счет повышения адгезионной и абразивной устойчивости формируемого защитного кислородсодержащего трибослоя.

Заключение

1. Показано, что в условиях высокоэнергетической механической обработки порошковых смесей меди и олова с содержанием 12-18 мас.% формируются однофазные порошки наноструктурированных твердых растворов меди с содержанием олова (ат.%) при режимах синтеза с величиной удельной дозы механической энергии D: Cu-12Sn - $CuSn_{6,8}$ D=3,4 кДж/г, Cu-15Sn - $CuSn_{8,7}$ D=12,6 кДж/г, Cu-18Sn - $CuSn_{10,5}$ D=12,6 кДж/г. Независимо от концентрации олова размер кристаллитов твердых растворов - *L* =11-14 нм, размер частиц порошков - 60-150 мкм, насыпная плотность - 3,7-3,9 г/см$^{3.}$

2. Предельная растворимость олова в меди при механохимическом синтезе может быть повышена с 7,7 до 8,7 ат.%. В высокооловянных составах с исходной концентрацией выше 8,7 ат.% повышение растворимости достигается за счет образования зернограничного пересыщенного твердого раствора с содержанием олова до 20 ат.%.

3. Основным механизмом формирования твердых растворов медь-олово при механохимическом синтезе является диффузионный. Из-за разницы скоростей зернограничных и объемных диффузионных процессов формируется обогащенный оловом зернограничный слой с возможным образованием в нем локальных упорядоченных кластеров, а структура может быть представлена как двухфазная. Образование упорядоченных структур (кластеров) снижает скорость диффузии из зернограничного слоя в объем зерна.

4. При спекании механосинтезированные бронзы с содержанием олова 15-18 мас.% образуют сплавы пересыщенного твердого раствора с предельным содержанием олова 8,7 ат.% и являются стареющими. При отжиге 250-350 °С реализуется дисперсионное упрочнение с повышением микротвердости до 2,0-2,2 ГПа. Наибольшее упрочнение достигается для сплава пересыщенных твердых растворов Cu-18Sn, обеспечивающие сохранение микротвердости на уровне Hμ=1,8 ГПа после высокотемпературного отжига при Т=520 °С.

5. По данным триботехнических испытаний износостойкость сплавов на основе механосинтезированной бронзы в условиях сухого трения повышается в 2 раза относительно сплава БрОФ 10-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов БРФФИ №Т20Р-037 и РФФИ № 20-53-00037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moshkovich, A. Friction, wear and structure of Cu samples in the lubricated steady friction state / A. Moshkovich [et al.] // Tribol Int. - 2012. – Iss.46 (1). - pp. 154-160.

2. Hui, J. The influence of power spinning and annealing temperature on microstructures and properties of Cu-Sn alloy / J. Hui, Z. Feng, W. Fan, X. Yuan // Mater Charact. – 2018. – No.144 - pp. 611-620.

3. Kostornov, A.G. Effects of copper powder bearing material composition on working characteristics / A.G. Kostornov, O.I. Fushchich // Powder Metall Met Ceram. – 2005 . – No.44. - pp. 202-206.

4. Dinçer, O. High strength copper alloys for extreme temperature conditions / O. Dinçer, M. Kaan Pehlivanoglu, A.F. Dericioglu // Uluslararas Metalurji ve Malzeme Kongresi, IMMC 2016, p.693-696.

5. Глезер, А.М. Наноматериалы, созданные путем экстремальных воздействий / Глезер А.М., Громов В.Е.. - Новокузнецк: Интер-Кузбасс, 2010. - 171 с.

6. Nadolski, M. The evaluation of mechanical properties of high-tin bronzes/ M. Nadolski // Arch Foundry Eng. – 2017. – Iss.17 (1). - pp. 127-130.

7. Мартин, Дж. Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1983. – 167 с.

8. Жилин, А.С. Способ обработки бериллиевой бронзы для повышения ее прочностных параметров / Жилин А.С., Говядинов С.А. // RU 2419674.

9. Saunders, N. The Cu-Sn (copper–tin) system / N. Saunders, A.P. Miodownik // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1990. – No.11. – P. 278–287.

10. Furtauer, S. The Cu-Sn phase diagram, Part I: New experimental results/ S. Furtauer, D. Li, D. Cupid, H. Flandorfer // Intermetallics. – 2013. – Vol. 34. – P. 142–147.

11. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов/ Е.Г. Аввакумов. - Новосибирск: Наука, 1986. – 302 с.

12. N. Lyakhov, N. Nanosized mechanocomposites and solid solution in immiscible metal systems / N. Lyakhov [et al.] // J. Mater. Sci. — 2004. — Vol. 39, No. 16–17. — Pp. 5421–5423.

13. Grigoreva, T. F. Some Features of the Mechanical Alloying in Cu-Bi and Fe-Bi Systems/ T. F. Grigoreva, N. Z. Lyakhov, A. P. Barinova // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – 2003. – Iss.15-16. – P.475-478.

14. Определение энергонапряженности механоактиваторов различного типа/ А.Б. Борунова [и др.] // Обработка дисперсных материалов и сред: сб. науч. тр. – 1999. – Вып. 9.– С. 158–163.

15. Balzar, B. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis / B. Balzar // Microstructure Analysis from Diffraction edited by R. L. Snyder, H. J. Bunge, J. Fiala, International Union of Crystallography. – 1999. – 44 p.

16. Караваев, М.Г. Автоматизированный трибометр с возвратно-поступательным движением / М.Г. Караваев, В.А. Кукареко // Надежность машин и технических систем. – 2001. – 1. - С. 37–39.

17. Жорник, В.И. Влияние концентрационного состава порошков медь-олово на структуру и свойства механоактивированных композитов / В.И. Жорник, С.А. Ковалева, Т.Ф. Григорьева // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2020. – № 4. – С. 67– 71.

18. Поляк, Н.И. Прочностные и трибологические свойства бериллиевой бронзы, имплантированной на разных стадиях старения ионами криптона с энергией 245 МэВ/ Н.И. Поляк, П. Будзинский, В.М. Анищик, С.И. Жукова // Материалы 5-ой межд. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» 6-9 октября 2003 г., Минск, Беларусь, С.291-292.

19. Ковалева, С.А. Роль зернограничной фазы в формировании структуры и свойств механокомпозитов на основе меди и железа / С.А. Ковалева, В.И. Жорник, В.В. Шкурко // Механика машин и механизмов, 2019. - № 3 (48). – 85-90.

20. Andrievski, R. A. Review of thermalstability of nanomaterials / R. A. Andrievski // J. Mater Sci. – 2014. – № 49. – P. 1449–1460.

21. Смирнов, А.Н. Параметры зернограничной сегрегации и характеристики объемных фаз в бинарных системах с ограниченной растворимостью и химическими соединениями / А.Н. Смирнов // Известия Челябинского научного центра. Физическая химия и технологии неорганических материалов. – 2005. – Вып. 1 (27). – С. 41–45.

22. Клингер, Л. Модель зернограничной сегрегации в системах с ограниченной растворимостью и химическими соединениями / Л. Клингер, Б.С. Бокштейн, А.О. Родин // Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия. – 2012. – 55(1). – С. 38–40.

23. Cantwell, P. R. Grain boundary complexions / P. R. Cantwell, [et al.] // Acta Mater, 2014. – Vol. 62. – P. 1–48.

24. Grain Boundary Diffusion and Grain Boundary Segregation / Ed. B. Bokstein, N. Balandina. - Switzerland: Scitec Publications Ltd., 1998. – 276 p.

25. Тайманова, Г.К. Анализ изменения структуры и твердости бериллиевой бронзы при дисперсионном твердении / Г.К. Тайманова, Г.Ж. Булебаева, А.Т. Канаев, Т.Е. Сарсембаева // Новината за напреднали наука. – Болгария, - 2011. – С. 3 – 10.

26. Moharami, A. High-temperature tribological properties of friction stir processed Al-30Mg_2Si composite / A. Moharami // Mater High Temp . – 2020. - Vol. 37. – Iss. 5. – P. 351-356.

27. M.I. Abd El Aal. Wear properties of copper and copper composites powders consolidated by high-pressure torsion // Friction. – 2020. – No.8. – P. 433-450.

28. Moharami, A. Role of Mg_2Si particles on mechanical, wear, and corrosion behaviors of friction stir welding of AA6061-T6 and Al-Mg2Si composite / A. Moharami, A. Razaghian, B. Babaei, O. Ojo, M. Šlapáková //J Compos Mater. – 2020. – Vol. 54. – Iss. 26. – P. 4035-4057.

29. Zhilyaev, A.P. Wear resistance and electroconductivity in copper processed by severe plastic deformation / Zhilyaev A.P., I. Shakhova, A. Belyakov, R. Kaibyshev, T.G. Langdon // Wear .- 2013. – No. 305.- pp. 89-99.

30. Moharami, A. Improving the dry sliding-wear resistance of as-cast Cu-10Sn-1P alloy through accumulative back extrusion (ABE) process / A. Moharami // Journal of Materials Research and Technology. - 2020.– Vol. 9. – Iss. 5. – P. 10091-1009.

Глава 15 ПОКРЫТИЯ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ: МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Марукович Е.И.[1], Николайчик Ю.А.[2], Хоу Ябо [2]
[1]Институт технологии металлов НАН Беларуси,
г. Могилев, Республика Беларусь,
maruko46@mail.ru
[2]Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь,
yuni@bntu.by

Одной из главных задач литейщиков является получение высококачественных отливок с низкой себестоимостью. Несомненно то, что решение такой задачи возможно прежде всего при условии получения поверхности отливок требуемой чистоты и без дефектов поверхности. Получение качественной отливки в первую очередь зависит от качества литейной формы, которая определяет геометрические размеры отливки и ее очертания.

В литейном производстве невозможно переоценить важность и необходимость применения различного рода покрытий при получении качественных отливок. Хорошо известно, что использование различных видов покрытий позволяет создать на границе раздела «расплав-литейная форма» барьер с высоким термическим сопротивлением, который в свою очередь позволяет существенно снизить «тепловой удар», испытываемый литейной формой в периоды заливки ее расплавом и затвердевания [12]. Также известно, что такие «термические удары» вызывают образование различного рода дефектов поверхности отливок (пригар, просечки, ужимины, раковины и д.р.), в тоже время покрытия позволяют существенно уменьшить вероятность образования таких дефектов, а их компетентное применение полностью исключить. Традиционно в литейном производстве используются в зависимости от назначения используются различные виды покрытий, которые в готовом виде представляют собой жидкие композиции, включающие следующие основные составляющие: наполнитель, связующие, растворитель (вода или спирт) и различные вспомогательные добавки-модификаторы. После нанесения покрытия на поверхность литейной формы или стержня процесс создания защитного слоя заключается в переходе жидкообразной системы в твердое состояние в результате естественного или принудительного удаления растворителя. В этот период формируется прочность противопригарного покрытия.

Сегодня, в условиях жесткой рыночной экономики решение вопросов, связанных с импортозамещением наравне со снижением себестоимости при одновременном обеспечении высокого качества отливок как никогда являются актуальными. В связи с этим разработка новых составов покрытий литейных форм и технологий их применения носит важный и принципиальных характер в том числе обеспечении высокого качества поверхности отливок и эффективности производства в целом.

Ниже приведен набор методик и рекомендаций, которые позволяют организовать цикл исследований по созданию широкой номенклатуры покрытий литейных форм и произвести оценку их эффективности при изготовлении отливок.

Покрытий литейных форм (в классическом виде) представляют собой суспензии – смесь порошкообразных высокодисперсных огнеупорных наполнителей в жидкости, которая в свою очередь также представляет собой так называемый лак (раствор либо эмульсию растворителя (вода, спирт, органические растворители) и связующего, а также вспомогательных компонентов). Огнеупорный наполнитель в составе покрытия (в готовом для применения виде) находится во взвешенном состоянии. Соотношение исходных компонентов, их природа и структура покрытия определяют конечные физико-механические свойства и в целом его эффективность при использовании в технологическом цикле изготовления отливок.

Исходя из состава покрытий очевидно, что приготовление покрытий для литейных форм ответственный и многоэтапный процесс и в зависимости от природы составляющих требует различного рода предварительных и подготовительных видов работ, например, приготовление лака и др.

В лабораторных условиях как правило приготовление противопригарных покрытий осуществляют с использованием лабораторных высокоскоростных миксеров, оснащенных инвертором, который позволяет регулировать обороты вала миксера в диапазоне 800–3000 об/мин. Смешивание исходных компонентов противопригарных покрытий проводят в лабораторных стаканах емкостью от 500 мл до 1000 мл (ГОСТ 1770-74 [1]). На первом этапе при оборотах вала 2500–3000 об/мин в течение 15-20 мин осуществляют приготовление эмульсий органического связующего в растворителе (лак). На следующем этапе при включенном миксере в жидкую композицию порционно вводят расчетное количество огнеупорного наполнителя или композиции огнеупорных наполнителей и продолжают перемешивание в течение 20-25 мин до получения однородной суспензии [2].

Такие свойства противопригарного покрытия как вязкость, плотность, толщина слоя покрытия и проникающая способность являются взаимосвязанными величинами и характеризуют структурно-реологические свойства композиции. При разработке новых составов они в первую очередь подлежат диагностике, а их значения определяют технологичность применения конкретного состава и вида покрытия. В силу того, что концентрация каждого из компонентов покрытия может приводить к существенному изменению этих свойств при разработке новых составов одной из главных задач является определение так называемого диапазона оптимальных концентраций каждого из компонентов (ОДК), в границах которого покрытие обладает минимально достаточными свойствами, определяющими его технологичность.

Контроль вязкости противопригарных покрытий осуществляют с использованием вискозиметра ВЗ–4 (ГОСТ 9070-75 [3]). Плотность противопригарных покрытий определяют весовым методом с использованием лабораторных аналитических весов ВЛКТ-500-М (ГОСТ 24104-88 [4]) и мерных цилиндров с градуировкой 1–10 мл (ГОСТ 1770-74 [1]). Взвешивание выполняют с точностью до 0,01 г. Расчет плотности осуществляют по формуле:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V}, \text{кг}/м^3, \quad (1.1)$$

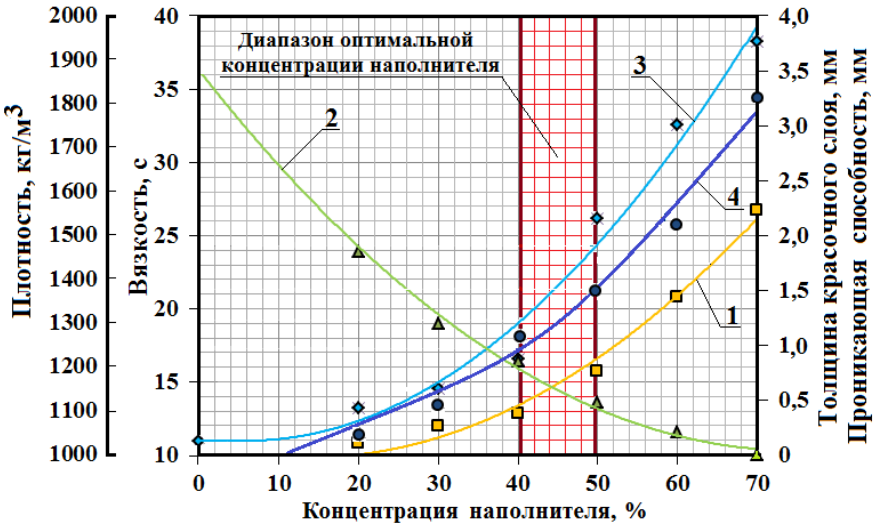
где m_1 – масса пустого мерного цилиндра, кг;

m_2 – масса заполненного мерного цилиндра, кг;

V – объем покрытия в цилиндре, $м^3$.

Проникающую способность противопригарных покрытий оценивают по глубине фильтрации в поры стандартного цилиндрического образца из формовочной смеси. Предварительно изготовленные образцы окунают в наполненную противопригарным покрытием емкость и выдерживают в ней заданное время. После отверждения покрытия образцы разрезаются и на бинокулярном микроскопе (например, марки МКИ-2М-1) определяют глубину фильтрации в миллиметрах [2].

На рисунке 1 приведен пример построения номограммы, состоящей из графиков, изменения вязкости, плотности, проникающей способности и толщины красочного для противопригарного покрытия на основе высокоогнеупорного алюмосиликатного наполнителя с гранулометрическим составом 50-80 мкм.



1 – толщина красочного слоя; 2 – проникающая способность;
3 – вязкость; 4 – плотность

Рисунок 1 – Физико-механические свойства противопригарного покрытия в зависимости от содержания огнеупорного наполнителя

Построение кривых, описывающих изменение изучаемых показателей, которые полученных на основе экспериментальных данных можно выполнять с использованием пакета «MicrosoftExel» путем добавления линий тренда и аппроксимации данных функцией:

$$Z = a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i Y_i, \qquad (1.2)$$

где a_0, a_i – коэффициенты аппроксимации.

Достоверность аппроксимации оценивают по величине коэффициента детерминации R^2 , при этом в случае если функция Y_i принимает вид $Y_i = X_i^n$ или $Y_i = ln(X_i)$, то размерности коэффициентов аппроксимации выражения (1.2) соответствуют: a_0 – размерности Z , a_i – размерности $\frac{Z}{Y_i}$ [2].

В таблице 1 приведены математические зависимости, описывающие изменение вязкости *(η, с)*, плотности *(ρ, кг/м³)*, проникающей способности (*h, мм)* и толщины красочного слоя (*δ, мм*) в зависимости от концентрации *(x_1, %)* высокоогнеупорного алюмосиликатного наполнителя в составе покрытия.

Таблица 1 – Математические зависимости физико-механических свойств

№ п/п	Функция отклика, Z	Коэффициент детерминации, R^2
1	$\eta = 0{,}0069x_1^2 - 0{,}0829x_1 + 11{,}223$	0,9806
2	$\rho = 0{,}1371x_1^2 + 2{,}1724x_1 + 926{,}46$	0,9927
3	$h = 0{,}0006x_1^2 - 0{,}0926x_1 + 3{,}5037$	0,9976
4	$\delta = 0{,}0007x_1^2 - 0{,}0191x_1 + 0{,}1094$	0,9878

С использованием аналогичных номограмм, а также зная начальные требования, например со стороны производства (толщина слоя покрытия должна не должна превышать определенных значений) можно абсолютно точно рассчитать требуемые значения свойств и определить необходимый диапазон концентрации высокоогнеупорного наполнителя.

Аналогичный подход используется для определения диапазона ОДК и других составляющих противопригарного покрытия - количества связующего, стабилизатора и других вспомогательных добавок, которые в первую очередь определяют такие

свойства покрытия как седиментационная устойчивость, прочность красочного слоя на истирание и газотворная способность. Экспериментальные данные этих свойств получают используя следующие методы.

Прочность на истирание противопригарных покрытий определяют по методу (ГОСТ 10772-78 [5]), основанному на истирании нанесенного на стеклянную пластину противопригарного покрытия кварцевым песком. Для этого используется прибор, состоящий из вискозиметра ВЗ-4 (ГОСТ 9070-75 [3]), укрепленного вертикально на штативе подставки, на которую под углом 45º установлено матовое стекло. Под стеклом размещается небольшая электрическая лампочка [2].

Пластинку из фотостекла размером 90×120 мм с нанесенным противопригарным покрытием укладывают на матовое стекло покрытием вверх так, чтобы расстояние от выходного отверстия до стеклянной пластинки составляло 70 мм. Через вискозиметр на пластину с исследуемым покрытием высыпали предварительно просушенный и просеянный через сита № 063 и 0315 кварцевый песок. Испытания продолжаются до тех пор, пока в месте удара струи кварцевого песка о противопригарное покрытие не образуется просвет диаметром 2 мм. Весь прошедший через вискозиметр песок высыпают из ящика, находящегося под подставкой, и взвешивают. Количество песка, пошедшего на истирание покрытия, являлось мерой прочности на истирание. Исследуемые противопригарные покрытия в объеме 50 см^3 наносятся на фотопластины, расположенные под углом 45º, методом облива. После стекания избытков покрытия пластины необходимо высушить в сушильном шкафу (например, марки СНОЛ-3,5) в наклонном положении при температуре 100–105 ºС. Затем микрометром (ГОСТ 6507-90 [6]) проводят измерение толщины слоя противопригарного покрытия с точностью 0,01 мм не менее чем в трех точках, где воздействовала струя кварцевого песка [2]. Приведенную прочность противопригарных покрытий на истирание рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{m}{\delta_1 - \delta}, \text{ кг/мм}, \quad (1.3)$$

где m – масса песка, затраченного на истирание, кг;

δ – толщина стеклянной пластины, мм;

δ_1 – толщина стеклянной пластины с покрытием, мм.

Газотворную способность противопригарных покрытий определяют по методу, сущность которого заключается в нагреве предварительно измельченного образца противопригарного покрытия в специальной трубчатой печи (печи Марса). В нагретую до 900 ºС печь в алундовых лодочках ЛС-2 помещают исследуемое противопригарное покрытие. Выделяющиеся газы в условиях постоянного давления собирают в бюретке, а их объем фиксируют по показаниям жидкостного манометра [9]. Газотворную способность определяют как отношение объема выделившихся газов к массе образца покрытия:

$$\Gamma = \frac{V}{m}, \text{ см}^3/\text{г} \quad (1.4)$$

где V – объем выделившихся газов, см^3;

m – масса образца противопригарного покрытия, г.

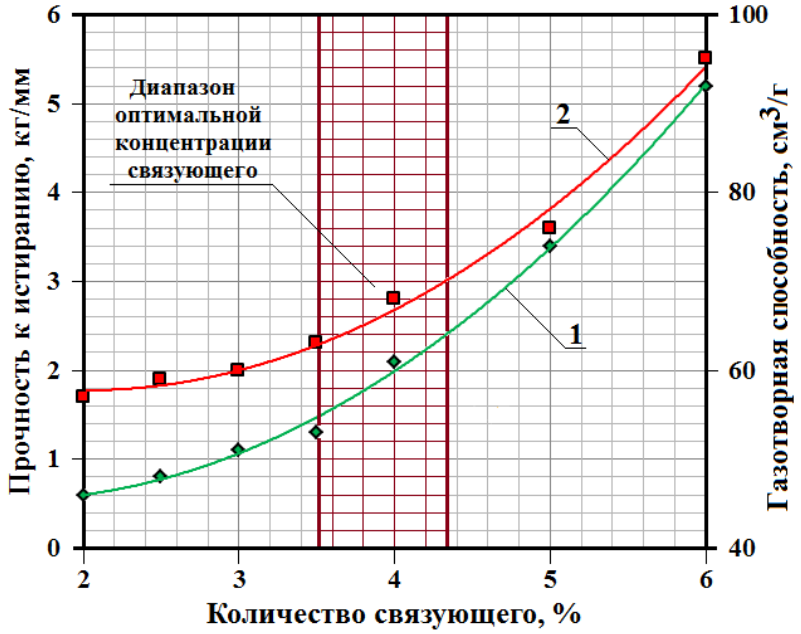
Седиментационную устойчивость противопригарных покрытий контролируют в мерном цилиндре с градуировкой 0–250 мл (ГОСТ 1770-74 [1]). Цилиндр заполняют противопригарным покрытием и выдерживают в состоянии покоя в течение 3 ч, после чего замеряют величину верхнего осветленного слоя. По полученным данным седиментационную устойчивость вычисляют по формуле:

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 100}{V_1}, \ \%, \quad (1.5)$$

где V_1 – общий объем столба противопригарного покрытия в цилиндре, мл;

V_2 – объем верхнего осветленного слоя противопригарного покрытия, мл.

На рисунке 2 приведена номограмма, включающая графики, изменения прочности красочного слоя к истиранию и газотворной способности (математические зависимости прочности красочного слоя *(σ, кг/мм)* и газотворной способности *(Г, см^3/г)* от количества связующего *(x_2, %)* приведены в таблице 2), и которая путем использования приема, описанного выше позволяет определить диапазон оптимальной концентрации связующего в составе покрытия, а в качестве граничных условий необходимо использовать следующие данные.



1 – прочность к истиранию; 2 – газотворная способность

Рисунок 2 – Изменение прочности к истиранию и газотворной способности покрытия в зависимости от содержания связующего

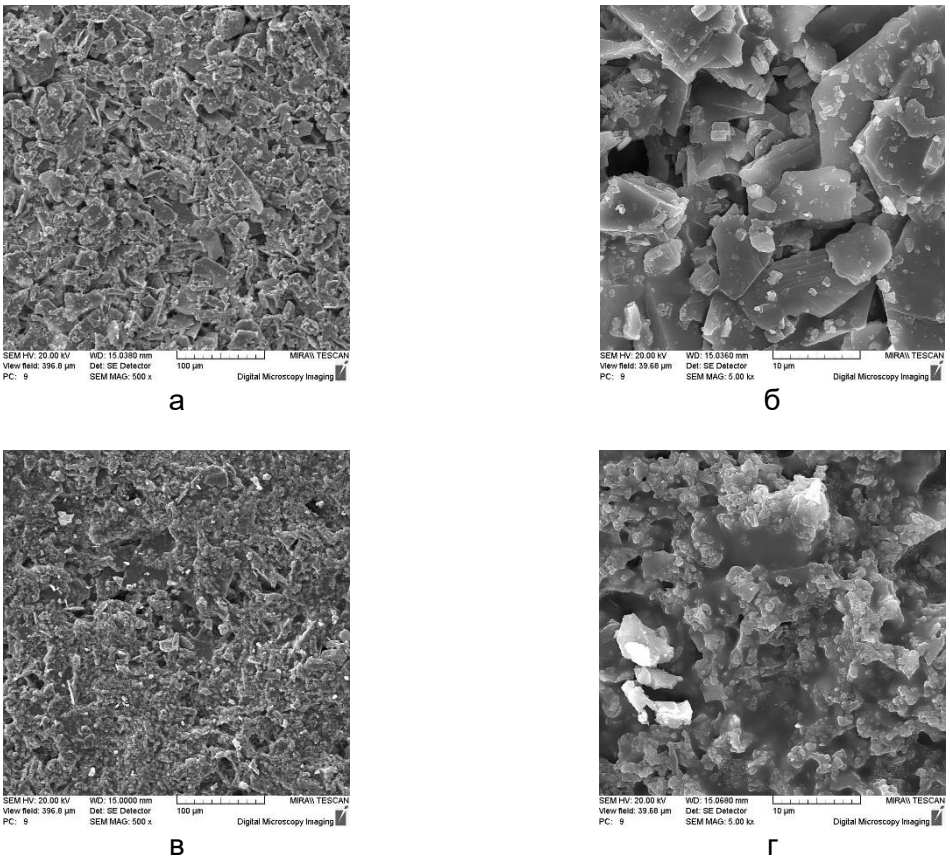
Согласно источнику [9], покрытия считаются пригодными для применения в случае, если прочность красочного слоя к истиранию превышает 1,5 кг/мм. В то же время более эффективными считаются покрытия, у которых газотворная способность не превышает 70 см^3/г [10].

Таблица 2 – математические зависимости физико-механических свойств.

№ п/п	Функция отклика, Z	Коэффициент детерминации, R^2
1	$\sigma = 0{,}2291x_2^2 - 0{,}6779x_2 + 1{,}0382$	0,9974
2	$\Gamma = 2{,}2781x_2^2 - 9{,}1363x_2 + 66{,}911$	0,9926

Используя уравнения, приведенные в таблице 2, а также величины σ = 1,5 кг/мм и Γ = 70 см^3/г можно установить, что диапазон оптимальной концентрации связующего находится в пределах от 3,5% до 4,3%.

Для исследования морфологии и микроструктуры, а также фазового состава исходных компонентов противопригарных покрытий возможно применение следующего комплекса оборудования и методов. Например, исследование морфологии предварительно подготовленных образцов противопригарных покрытий можно проводить на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Teskan» (Чехия). На рисунке 3 приведена микроструктура противопригарных покрытий, полученная с использование приведенного оборудования.



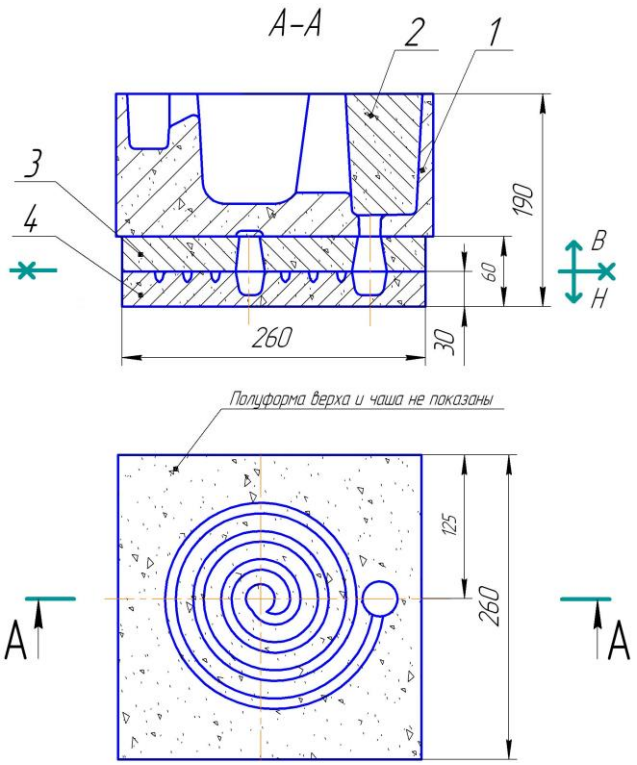
а – без модификатора (×500); б – без модификатора (×5000);
в – модифицированное (×500); г – модифицированное (×5000)
Рисунок 3 – Микроструктура противопригарных покрытий

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы противопригарных покрытий возможно выполнять при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН 3М с регистрацией CuKα излучения с длиной волны 1,5405 Å, при этом расшифровка дифрактограмм проводится в автоматическом режиме с использованием картотеки материалов ASTM. Термогравиметрический анализ выполняют на дериватографах системы Паулик-Эрден [2].

Атомносиловую микроскопию выполняют при помощи многофункционального сканирующего зондового микроскопов (например, «NT-206» – атомно-силовой микроскоп в комплексе с аппаратными и программными средствами, необходимыми для измерения и анализа объектов микро- и нанометрового размерного диапазона).

Влияние противопригарных покрытий на гидродинамические особенности заполнения литейной формы изучают с использованием технологической пробы спиральной формы – «спираль Керри» (ГОСТ 16438-70 [7]) (рисунок 4).

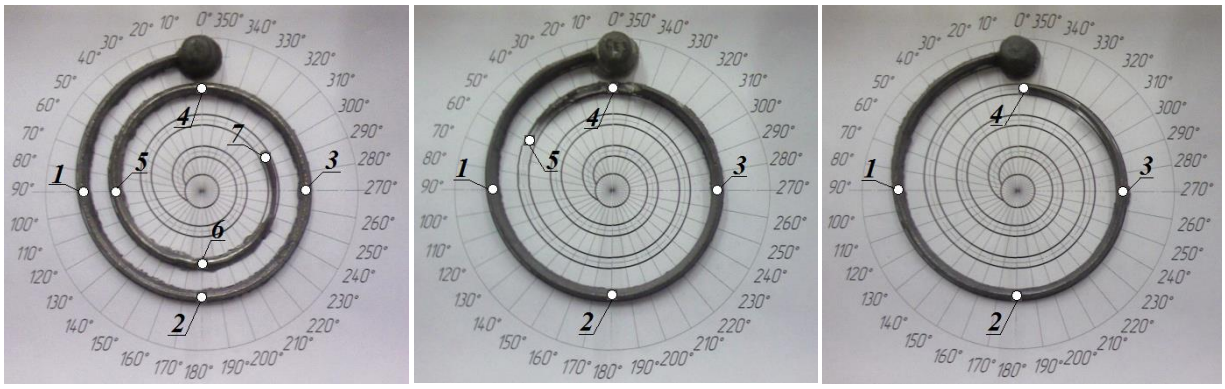
Технологическая проба представляет собой сборочную единицу, состоящую из чаши с металлоприемником, полуформы верха, в которой расположен стояк, и полуформы низа со спиралевидной полостью. Конструкция литниковой системы обеспечивает поступление расплава в полость литейной формы с постоянной скоростью. Площадь сечения трапециевидного спирального канала составляет 48 мм^2 [2].



1 – чаша-металлоприемник; 2 – стопор;
3 – полуформа верха; 4 – полуформа низа
Рисунок 4 – Технологическая проба «спираль Керри»

Под заливку собранные и предварительно просушенные, окрашенные противопригарными покрытиями литейные формы устанавливают на плацу строго горизонтально. Горизонтальное положение литейных форм контролируют уровнемером УС-II (ГОСТ 9416-83 [8]). Влияние противопригарных покрытий на заполняемость литейной формы оценивают по длине пути, пройденного расплавом по спирали. Проба Керри позволяет получать прутки длиной до 1500 мм [2]. На рисунке 5 приведены результаты испытаний влияния противопригарных покрытий на процесс заполнения литейной формы.

а б в



г д ж

а – полуформа с нанесенным модифицированное противопригарным покрытием; б – полуформа с нанесенным противопригарным покрытием без модификатора; в – неокрашенная форма, г, д, ж – спирали Керри, полученные с использованием соответствующих полуформ а, б, в

1–7 – контрольные точки на спирали Керри

Рисунок 5 – Спирали Керри, полученные в эксперименте

Исследование процессов пригарообразования и оценку эффективности противопригарных покрытий проводят на технологической ступенчатой пробе, приведенной на рисунке 6. Проба представляет собой плиту переменного контура, без внутренних полостей и поднутрений.

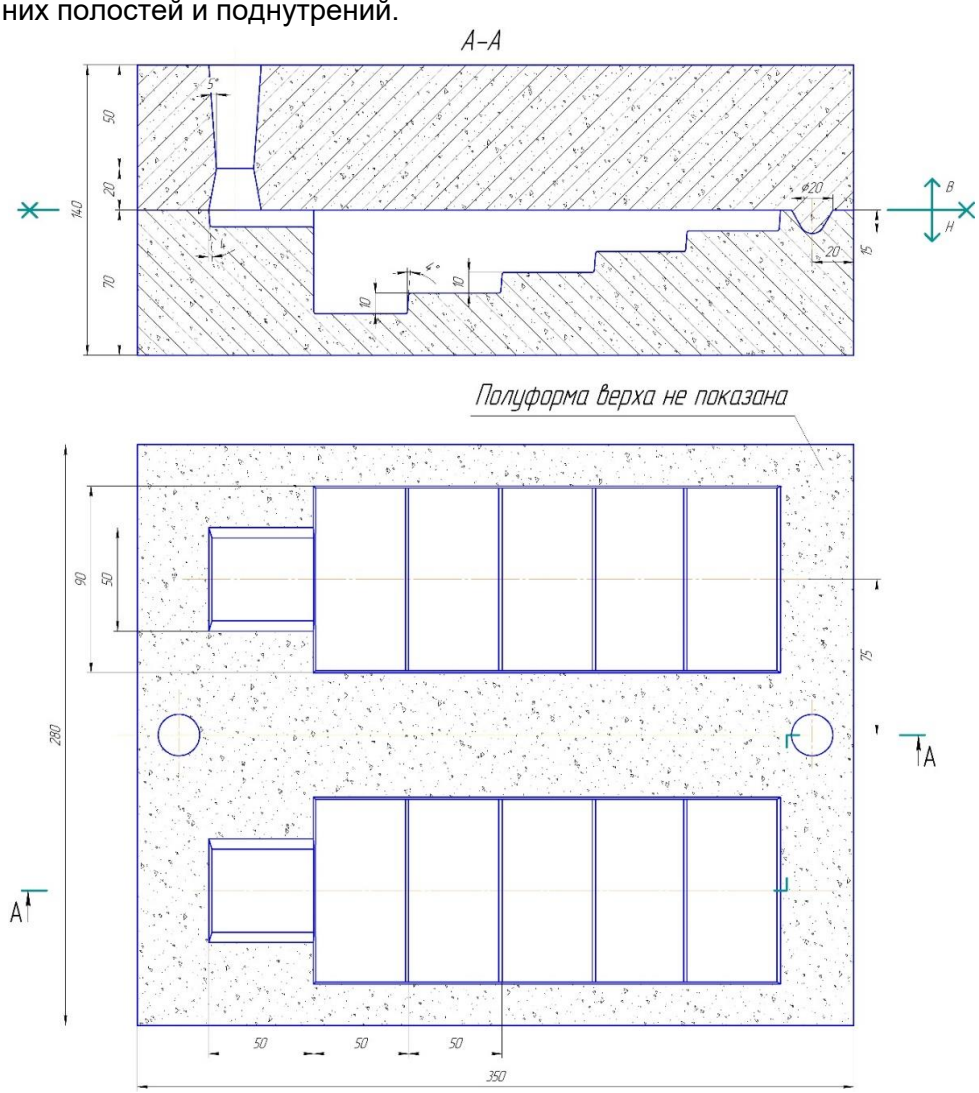


Рисунок 6 – Технологическая проба «ступенчатая плита» для изучения процессов пригарообразования

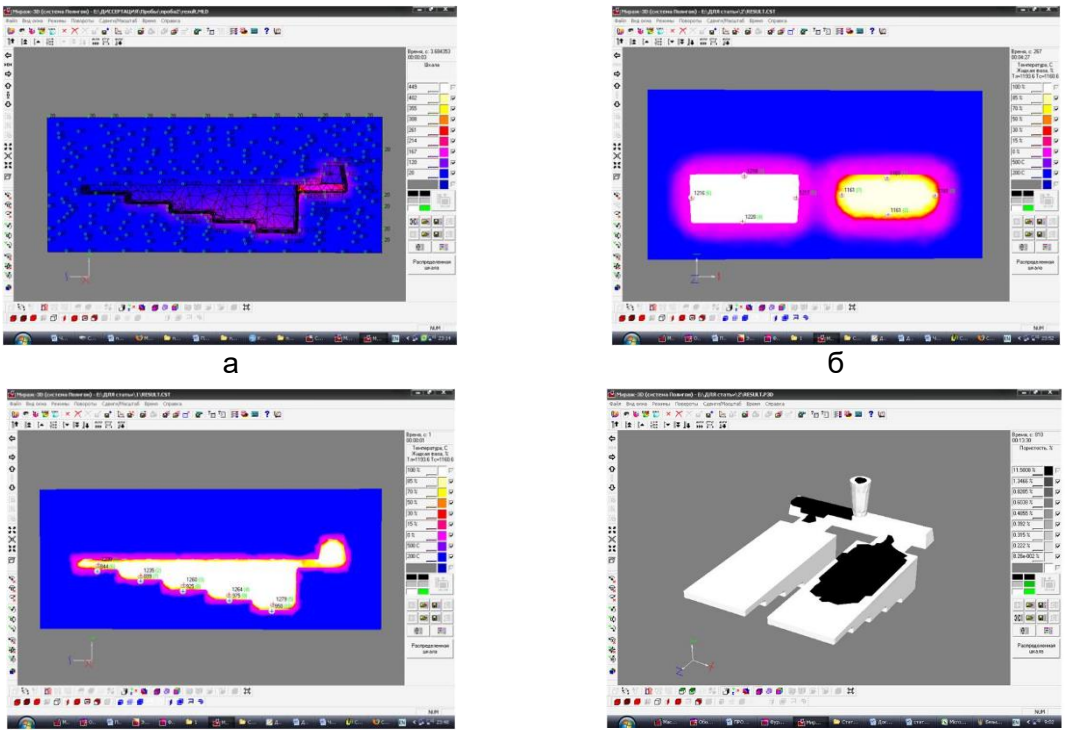
Ступенчатое изменение вертикального размера стенки позволяет изучить степень развития процессов контактного взаимодействия расплава и литейной формы и оценить вероятность образования дефектов поверхности в зависимости от его значения (толщина стенки изменяется от 10 до 50 мм) [11]. На рисунке 7 приведены результаты испытаний противопригарных покрытий на эффективность при профилактике образования дефектов поверхности отливок.

а б

а – вид снизу; б – вид сверху
1 – отливка, полученная в неокрашенную форму; 2 – отливка, полученная в окрашенную форму модифицированным противопригарным покрытием
Рисунок 7– Отливка «Ступенчатая плита»

Рисунок 7 позволяет наглядно оценить результат от применения противопригарных покрытий. В частности в питателе со стороны окрашенной формы образуется усадочная раковина. На поверхности отливок без покрытия при увеличении толщины стенки от 10 до 50 мм площадь отливки, пораженная пригаром, увеличивается от 15 до 75 % соответственно, кроме того в отливке на площадке с толщиной стенки 50 мм со стороны верхней полуформы образуется сосредоточенная усадочная раковина.

Компьютерное моделирование позволяет проанализировать причины образования пригара и усадочных дефектов. Так моделирование физических процессов в контактной зоне «расплав – литейная форма» и «расплав – противопригарное покрытие – литейная форма» возможно при использовании набора систем автоматизированного проектирования (CAD) и инженерного анализа (CAE). Построение трехмерных моделей литейной формы, отливок и элементов литниково-питающих систем можно осуществлять с использованием программного обеспечения «SolidWorks», а моделирование и анализ физических процессов при помощи системы СКМ «Полигон». Моделирование литейных процессов состоит из нескольких основных этапов: подготовка сеточной модели расчетной области в предпроцессоре «Мастер-3D», где выполняется анализ качества конечно-элементной сетки, ориентация модели относительно вектора силы тяжести, присвоение отдельным элементам тип «отливка/форма» и задание индексов объемов и границ. Задание граничных и начальных условий осуществляется в предпроцессоре «Сплав». Расчет процессов гидродинамики заполнения литейной формы и затвердевания расплава выполняют в модулях «Эйлер» и «Фурье 3D» соответственно. Анализ результатов моделирования проводят при помощи модулей «Мираж 3D», «Мираж Л», «Критерий 3D» [2]. На рисунке 8 приведены результаты моделирования.



а б в г

а – распределение температуры в форме в процессе заполнения; б – распределение температуры в форме в процессе затвердевания (продольное сечение);
в – распределение температуры в форме в процессе затвердевания (поперечное сечение);
г – места вероятного образования усадочных дефектов
Рисунок 8 – Результаты моделирования

Таким образом приведенный в настоящей главе набор методов позволяет осуществить полный цикл исследований, направленный на изучение физико-механических свойств противопригарных покрытий, в том числе исследовать и выявить закономерности формирования структурно-реологических свойств покрытий, которые определяют технологичность их применения, а также оценить эффективность при использовании таких покрытий в технологическом цикле изготовления отливок с высоким качеством поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия: ГОСТ 1770-74. Введ. 01.01.76. – М: Стандартинформ, 2008. – 18 с.

2. Николайчик, Ю.А. Технологии приготовления и использования модифицированных наноструктурированными материалами противопригарных покрытий для изготовления отливок из железоуглеродистых сплавов : дис. …. кан. техн. наук: 05.16.04 / Ю.А. Николайчик. – Минск, 2013. – 118 с.

3. Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов. Технические условия: ГОСТ 9070-75. Введ. 01.01.76. – М: Издательство стандартов, 1993. – 11 с.

4. Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия: ГОСТ 24104-88. Введ. 01.01.77 – М: Издательство стандартов, 1993. – 11 с.

5. Покрытия литейные противопригарные водные. Общие технические условия. ГОСТ 10772-78. Введ. 01.01.79 – М: Издательство стандартов, 1993. – 13 с.

6. Микрометры. Технические условия: ГОСТ 6507-90. Введ. 01.01.91 – М: ИПК издательство стандартов, 2004. – 11 с.

7. Формы песчаная и металлическая для получения проб жидкотекучести металлов: ГОСТ 16438-70. Введ. 01.01.72 – М: ИПК издательство стандартов, 1999. – 42 с.

8. Уровни строительные. Технические условия: ГОСТ 9416-83. Введ. 01.01.85 – М: ИПК издательство стандартов, 1999. – 18 с.

9. Формовочные материалы и технология литейной формы / С.С. Жуковский [и др.]. – М.: Машиностроение, 1993. – 431 с.

10. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для вузов / И.И. Тугов. – М.: Химия, 1989. – 432 с.

11. Васильев, В.А. Физико-химические основы литейного производства / В.А. Васильев. – М.: Изд-во МГТУ, 1994. –320 с.

12. Цибрик, А.Н. Физико-химические процессы в контактной зоне металл-форма / А.Н. Цибрик. – Киев: Навуковая думка, 1977. – 211 с.

Глава 16 МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ГЦК-МОНОКРИСТАЛЛОВ В КОНЦЕПЦИИ УПРОЧНЕНИЯ И ОТДЫХА ОТ УМЕРЕННЫХ ДО МЕГАПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Черепанов Д.Н., Соловьёва Ю.В., Старенченко В.А.
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия,
d_n_ch@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Теоретические исследования превращений внутренней структуры металлов и сплавов в процессах разнообразных реакций на внешние неразрушающие деформирующие воздействия (механические, электромагнитные, радиационные) привели к выводу о том, что существует конечное, хотя и довольно большое, число топологически различных объёмных распределений деформационных и релаксационных дефектов кристаллического строения в каждом конечном деформируемом элементе сплошной среды. Помимо этого, свойства металлов и сплавов определяются объёмным распределением неразрывно связанных, но различно деформируемых элементов, которые могут различаться не только по структуре, но и по химическому (твёрдые растворы с полной или ограниченной растворимостью, механические смеси, химические соединения) или фазовому составу (сплавы с переменной растворимостью).

Экспериментальные исследования по прямому наблюдению объёмных распределений как внутренних структур деформируемых элементов, так и самих этих элементов, позволило определить, типы наблюдаемых распределений, числовые характеристики этих распределений и некоторые метрические соотношения между измеряемыми параметрами деформационных структур.

Имитационное и атомистическое (с использованием потенциалов атомных взаимодействий) моделирование динамики элементарных процессов в деформируемых элементах среды (объёмная, граничная и дислокационная диффузия, а также дрейф к стокам, химических элементов и точечных дефектов; расширение дислокационных петель и поведение структурных элементов других механизмов пластической деформации) на ЭВМ выявило возможность оценить множество динамических и статических параметров структурных изменений деформируемых элементов. Удалось получить весьма правдоподобное наглядное представление о многих процессах, протекающих в деформируемых элементах.

Несмотря на большое многообразие способов создания современных металлических материалов, очевидно невозможно выявить все возможные достижимые свойства создаваемых этими способами материалов исключительно экспериментальными методами путём вариации их химического состава и методов обработки. Разнообразие реакций материалов на деформирующие воздействия столь велико, по-видимому, до сих пор не выработана их полная классификация.

Материал с нужными эксплуатационными характеристиками может не быть создан по причине невозможности угадать необходимую комбинацию воздействий на ингредиенты, в результате которых получается материал, имеющий ту или иную аномалию свойств, позволяющую использовать новый материал в определённых критических условиях воздействия внешней среды. Поэтому необходимо создание математических моделей для исследования изменения физических свойств возможных новых материалов под влиянием внешних воздействий.

Математическая модель, как правило, является набором соотношений между экспериментально регистрируемыми или теоретически вычисляемыми характеристиками наблюдаемого явления, и должна позволять вести направленный поиск комбинации приёмов создания и последующей обработки материала. Предварительные вычисления и оценки на основе математической модели облегчают

поиск направления дальнейшего исследования, а обязательная верификация модели экспериментальными данными выявляет недостатки модели и позволяют эту модель совершенствовать.

Таким образом, главной целью создания математической модели является планирование эксперимента, а вовсе не предсказание величин тех или иных числовых характеристик исследуемого явления.

Необходимость математических моделей связана также с исследованием возможности эксплуатации созданных материалов в определённых условиях и с поиском уменьшения издержек, возникающих при промышленном изготовлении материала требуемого объёма или формы.

Взаимодействие процессов упрочнения и разупрочнения в частных случаях рассматривали: Э. Шмид и М. Полани в 1929 г., Дж. Билби в 1911 г., Р. Бейли в 1926 г. и Э. Орован в 1946 г. Упрочнение и отдых в этих работах не связывались с дефектами в кристаллах. Уравнение Орована $\mathrm{d}\sigma = h\mathrm{d}\varepsilon - r\mathrm{d}t$ (здесь и далее σ – истинное деформирующее напряжение; ε – степень истинной деформации; t – время) предполагает лишь то, что, исходя из экспериментальных данных, могут быть определены интенсивность упрочнения h и скорость отдыха r, зависящие от условий деформирования.

М.А. Большанина сформулировала концепцию упрочнения и отдыха, следующим образом: «весь ход пластической деформации определяется совокупностью двух противоположных процессов: упрочнения (атермического процесса), связанного с возникновением искажений кристаллической решётки, и отдыха (разупрочнения или возврата) – снятия этих искажений, зависящего от температуры и времени» [1]. Искажения, возникающие вследствие образования и накопления деформационных дефектов, исчезают в результате термически активируемых процессов аннигиляции или трансформируются в низкоэнергетические структуры. Деформирующее напряжение рассматривается как величина, косвенно характеризующая количество деформационных повреждений кристаллической решётки [2].

Современная формулировка концепции: «интенсивность размножения любого продукта деформации (будь это величина, характеризующая количество дефектов определённого типа, выделяемое в процессе деформации тепло, либо величина самой пластической деформации) является следствием суперпозиции процессов генерации (рождения, производства и размножения) продуктов деформации и их релаксации (гибели, аннигиляции и трансформации)» может быть представлена в виде матричных уравнений

$$\begin{cases} \dot{X} = G(X,Y,t) + R(X,Y,t), \\ Y(X,Y,t) = 0\ . \end{cases} \qquad (1)$$

Здесь $\dot{X}$ – матрица, описывающая накопление продуктов деформации с течением времени t; G и R – матрицы генерации и релаксации продуктов деформации соответственно; Y – матрица, описывающая условия, в которых осуществляется пластическая деформация.

Построение математической модели сводится к нахождению явного вида матриц G, R, Y из рассмотрения физики, механики и динамики микропроцессов, осуществляющих пластическую деформацию.

В качестве элементов матрицы X для чистых металлов можно принять, например, величины, характеризующие дефекты кристаллического строения, такие как плотность дислокаций (ρ_m – сдвигообразующих дислокаций, ρ_d^i, ρ_d^υ – дислокаций в динамических дипольных конфигурациях), концентрация точечных дефектов (c_i - межузельных атомов, $c_{1\upsilon}$ - моно- и $c_{2\upsilon}$ - бивакансий), плотность малоугловых границ разориентировки N_W и плотность границ зёрен N_g [2–7].

Далее в представленной работе приведены уравнения кинетики дефектов кристаллического строения, соответствующие строкам матрицы X, позволяющие

исследовать изменение числовых характеристик дефектов со временем или степенью пластической деформации.

Следует заметить, что параметры математической модели, зачастую являющиеся факторами (множителями) при скоростях или интенсивностях изменений числовых характеристик дефектов, могут выражаться через физические постоянные материала, геометрические или статистические параметры внутренних субструктур организации дефектов, под действием внешних и внутренних напряжений. Вычисление или оценка таких параметров, само по себе, часто, является результатом отдельного исследования и также может быть результатом создания некоторой математической модели. Таким образом, помимо основной математической модели исследуемого явления, часто необходимо создавать частные модели, относящиеся к исследованию области значений используемых параметров.

УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

Если не учитывать процессы порообразования, то уравнения кинетики точечных дефектов можно записать в форме:

$$\dot{c}_i = \dot{a}G_i - A_{i\rho} - R_{i1\upsilon} - R_{i2\upsilon}, \quad (2)$$

$$\dot{c}_{1\upsilon} = \dot{a}G_{1\upsilon} - A_{1\upsilon\rho} - R_{1\upsilon i} - R_{\upsilon\upsilon} + w_i^{2\upsilon} R_{i2\upsilon}, \quad (3)$$

$$\dot{c}_{2\upsilon} = \dot{a}G_{2\upsilon} - A_{2\upsilon\rho} - R_{2\upsilon i} + w_{1\upsilon}^{1\upsilon} R_{\upsilon\upsilon}, \quad (4)$$

которая учитывают механизмы их генерации (G_k - интенсивности генерации точечных дефектов k - го вида, $k = i, 1\upsilon, 2\upsilon,$), уничтожения ($A_{k\rho}$ - скорости аннигиляции) при осаждении на дислокациях и взаимных рекомбинаций таких как образование вакансий при встрече бивакансии с межузлием.

В тех случаях, когда основным механизмом генерации точечных дефектов является волочение порогов, образующихся на винтовых дислокациях при пересечении с нереагирующими порогообразующими дислокациями некомпланарных систем скольжения (с плотностью $\beta_j \xi \rho$), интенсивности генерации точечных дефектов, очевидно, зависят от средней концентрации порогов c_j на свободных, т. е. способных двигаться, дислокационных сегментах винтовой ориентации. В свою очередь величина c_j зависит от множества факторов, влияющих как на дислокационные сегменты, так и на сами пороги. Требуется принимать во внимание среднюю скорость движения винтовых сегментов υ_s; скорость движения порогов вдоль дислокации υ_j, если такое движение возможно; w_j – долю порогов разного знака способных аннигилировать при их движении вдоль линии дислокации навстречу друг другу, непосредственно связанную с распределением дислокаций «леса» по знаку, а значит зависящую от соотношения хаотически распределённых дислокаций с плотностью ρ_m, ρ_d^i, ρ_d^υ и дислокаций сосредоточенных в скопления, а затем в стенки с плотностью $\rho_W = N_W d_W^{-1}$.

Задача учёта всех этих факторов до сих пор не решена, однако в простых случаях, когда пробег винтовых сегментов является значительным, средняя концентрация порогов приравнивается к стационарной плотности порогов $c_j = w_j^{-1}(\beta_j \xi \rho \upsilon_s \upsilon_j^{-1})^{1/2}$, получаемой из системы дифференциальных уравнений, содержащей уравнени $\dot{c}_j = \beta_j \xi \rho \upsilon_s - (w_j c_j)^2 \upsilon_j$ е [5, 8, 9]. Другим приближением является замена средней плотности порога на максимальную $c_j^{\max} = \beta_j \xi \rho \ell_d$ ($\ell_d \approx 8\rho^{-1/2}$ – пробег), получаемую из уравнения $\dot{c}_j = \beta_j \xi \rho \upsilon_s$.

Если определить υ_s как среднее гармоническое между средней скоростью «квазивязкого» движения дислокации $\upsilon_T(\tau, T) = \upsilon_0 \exp(-k_B^{-1} T^{-1}(U_0 - \gamma\tau)))$ через

случайное поле сильных точечных препятствий при некоторой величине деформирующего напряжения τ и средней скоростью вязкого движения дислокации $\upsilon_m(T)$ между точечными препятствиями, т. е. $\upsilon_s(\tau,T)=(\upsilon_m^{-1}(T)+\upsilon_T^{-1}(\tau,T))^{-1}=(\upsilon_m^{-1}(T)+\upsilon_0^{-1}\exp(k_B^{-1}T^{-1}(U_0-\gamma\tau)))^{-1}$, то получаем «логистическую» зависимость $c_j^2=w_j^{-2}\upsilon_j^{-1}\upsilon_0(K_\upsilon^{-2}+\exp(V_a(\tau_n-\tau)))^{-1}$. Здесь U_0 - энергия активации преодоления «стопора», γ - активационный объём, T - температура, k_B - постоянная Больцмана, $w_j\approx 0{,}25$. Оценка средней скорости движения порогов вдоль линии дислокации υ_j также является нерешённой задачей и, кроме того, отсутствуют критерии возможности такого движения в упорядоченных сплавах и в сплавах с низкой ЭДУ.

При высоких напряжениях концентрация порогов становится максимально возможной $c_j^2\approx w_j^{-2}\upsilon_j^{-1}\upsilon_0 K_\upsilon$, однако следует помнить и физические ограничения (один порог приходится на длину максимум в несколько b).

Если в среднем при движении одной петли будет сгенерировано Δn_k точечных дефектов k - го вида, что соответствует увеличению их концентрации в единице объёма на $\Delta c_k=\Delta n_k b^3 nN$, где n – среднее число дислокационных петель, испускаемых источником франка-Рида, а N – среднее число источников в единице объёма, то приравнивая суммарную энергию $\sum_k U_k^f\Delta n_k\approx\bar{U}\cdot\sum_k\Delta n_k$ точечных дефектов к работе напряжения необходимого для волочения порогов $\tau_j b S_D^s$ в процессе заметания винтовыми сегментами суммарной площади S_D^s, получаем $\Delta n_k=w_k\tau_j b S_D^s\bar{U}^{-1}$.

Веса при вычислении средней энергии находятся как отношения Δn_k к $\sum_k\Delta n_k$ и равны $w_i=1/2$, $w_{1\upsilon}=1/12$, $w_{2\upsilon}=5/12$. Следовательно, с учётом равенств $\Delta a=(S_D^e+S_D^s)bnN$, $\bar{U}\approx 0{,}25Gb^3$, $\tau_j\approx 0{,}25Gbc_j$, для интенсивностей генерации точечных дефектов имеем $G_k^m=S_D^s S_D^{-1}w_k\tau_j b^3\bar{U}^{-1}=w_k S_D^s S_D^{-1}c_j b$.

Для чистых монокристаллов $S_D^s S_D^{-1}\approx 1$, тогда как для сплавов площадь S_D^s может значительно меньше, поскольку из средней площади S_D зоны сдвига вычитаются площади областей непроницаемых для сдвигообразующих дислокаций, такие как частицы второй фазы, барьеры и т. п.

Рассматривая точечные дефекты как стоки сферической формы с радиусом равным радиусу объёма рекомбинации r_R, а дислокации как стоки цилиндрической формы, можно определить мощность стоков некоторого типа как площадь поверхности в единице объёма: $\beta_m=2\pi b w_e\rho_m$, $\beta_{id}=2\pi b\rho_d^i$, $\beta_{\upsilon d}=2\pi b\rho_d^\upsilon$, $\beta_i=4\pi r_R^2 b^{-1}c_i$, $\beta_{1\upsilon}=4\pi r_R^2 b^{-1}c_{1\upsilon}$, $\beta_{2\upsilon}=4\pi r_R^2 b^{-1}c_{2\upsilon}$. В простейшем случае суммарные мощности стоков для точечных дефектов будут равны:

$$\beta_i^{sum}=\beta_m+\beta_{\upsilon d}+\beta_{2\upsilon}+\beta_{1\upsilon},\ \beta_{1\upsilon}^{sum}=\beta_m+\beta_{id}+\beta_i+\beta_{1\upsilon},\ \beta_{2\upsilon}^{sum}=\beta_m+\beta_{id}+\beta_i.$$

Поскольку со стоком каждого типа взаимодействует только часть точечных дефектов, то необходимо определить вероятность взаимодействия точечного дефекта k - го типа со стоком $\bar{k}$ - го типа $w_{\bar{k}}^k=\beta_{\bar{k}}/\beta_k^{sum}$, где $k=i,1\upsilon,2\upsilon$, а $\bar{k}=m,\ id,\ \upsilon d,\ i,1\upsilon,2\upsilon$

Так, в результате получаем: $w_m^i=w_e\rho_m(w_e\rho_m+\rho_d^\upsilon+\beta_{1\upsilon}+\beta_{2\upsilon})^{-1}$,

$w_d^i=\rho_d^\upsilon(w_e\rho_m+\rho_d^\upsilon+\beta_{1\upsilon}+\beta_{2\upsilon})^{-1}$, $w_{1\upsilon}^i=\beta_{1\upsilon}(w_e\rho_m+\rho_d^\upsilon+\beta_{1\upsilon}+\beta_{2\upsilon})^{-1}$,

$w_{2\upsilon}^i=\beta_{2\upsilon}(w_e\rho_m+\rho_d^\upsilon+\beta_{1\upsilon}+\beta_{2\upsilon})^{-1}$, $w_m^{1\upsilon}=w_e\rho_m(w_e\rho_m+\rho_d^i+\beta_{1\upsilon}+\beta_i)^{-1}$,

$w_d^{1\upsilon} = \rho_d^i (w_e \rho_m + \rho_d^i + \beta_{1\upsilon} + \beta_i)^{-1}$, $w_{1\upsilon}^{1\upsilon} = \beta_{1\upsilon} (w_e \rho_m + \rho_d^i + \beta_{1\upsilon} + \beta_i)^{-1}$,
$w_i^{1\upsilon} = \beta_i (w_e \rho_m + \rho_d^i + \beta_{1\upsilon} + \beta_i)^{-1}$, $w_m^{2\upsilon} = w_e \rho_m (w_e \rho_m + \rho_d^i + \beta_i)^{-1}$,
$w_d^{2\upsilon} = \rho_d^i (w_e \rho_m + \rho_d^i + \beta_i)^{-1}$, $w_i^{2\upsilon} = \beta_i (w_e \rho_m + \rho_d^i + \beta_i)^{-1}$.

Предполагая, что дрейф к стокам осуществляется в результате случайных блужданий со скачками более вероятными по направлению градиента поля внутренних напряжений, и учитывая изменение свободной энергии Гиббса $G_{k\bar{k}}^m = U_k^m - 0,5 \left| \nabla \sigma_{\bar{k}} \right| b^3 - TS_k^m$ связанной с перемещением точечного дефекта k - го типа к стоку $\bar{k}$ - го типа, коэффициенты диффузии можно представить в виде $D_{k\bar{k}} = \lambda_k^2 z_k \nu_k \exp(-G_{k\bar{k}}^m k_B^{-1} T^{-1})$, где $\lambda_k \approx b$ - длина скачка, ν_k - частоты скачков (приблизительно равные частоте Дебая ν_D), z_k - числа мест, возможных для прыжков дефектов ($z_k = 12$ для материалов с ГЦК решеткой), U_k^m - энергии миграции. В простейшем случае, когда $\left| \nabla \sigma_{\bar{k}} \right| \approx \sigma$ – внутреннее напряжение, имеем $D_k = \lambda_k^2 z_k \nu_k \exp(-(U_k^m - 0,5 \sigma b^3) k_B^{-1} T^{-1})$.

Мощности стоков служат коэффициентами пропорциональности между кинетическими коэффициентами реакций $Q_{k\bar{k}} = \beta_{\bar{k}} D_{k\bar{k}}$ и коэффициентами диффузии $D_{k\bar{k}}$, поэтому имеем $A_{k\bar{k}} = \beta_{\bar{k}} D_{k\bar{k}} c_k$ для скоростей осаждения точечных дефектов k - го типа на стоках $\bar{k}$ - го типа и $R_{k\bar{k}} = Q_{k\bar{k}} c_k = \beta_{\bar{k}} (D_{k\bar{k}} + D_{\bar{k}k}) c_k$ для скоростей рекомбинации точечных дефектов $\bar{k}$ - го типа ($\bar{k} = i, 1\upsilon, 2\upsilon$) с точечными дефектами k - го типа.

Пренебрегая в суммах меньшим коэффициентом диффузии, получаем $A_{k\rho} = A_{km} + A_{kd} = (\beta_{km} D_{km} + \beta_{kd} D_{kd}) c_k$, $R_{i1\upsilon} = K_R w_{1\upsilon}^i c_i c_{1\upsilon} D_i$, $R_{i2\upsilon} = K_R w_{2\upsilon}^i c_i c_{2\upsilon} D_i$, $R_{1\upsilon i} = K_R w_i^{1\upsilon} c_i c_{1\upsilon} D_i$, $R_{\upsilon\upsilon} = K_R w_{1\upsilon}^{1\upsilon} (c_{1\upsilon})^2 D_{1\upsilon}$, $R_{2\upsilon i} = K_R w_i^{2\upsilon} c_i c_{2\upsilon} D_{2\upsilon}$, $R_{2\upsilon 1\upsilon} = K_R w_{1\upsilon}^{2\upsilon} c_{1\upsilon} c_{2\upsilon} D_{2\upsilon}$, где $K_R = 28\pi r_R b^{-3}$, $7 z_k = 84$ - число мест, двигаясь из которых точечный дефект в один скачок может оказаться вблизи с другим точечным дефектом..

В частности, для дислокаций имеем: $A_{i\rho} = A_{im} + A_{id} = (w_e \rho_m D_{im} + \rho_d^{\upsilon} D_{id}) c_i$,
$A_{1\upsilon\rho} = A_{1\upsilon m} + A_{1\upsilon d} = (w_e \rho_m D_{1\upsilon m} + \rho_d^i D_{1\upsilon d}) c_{1\upsilon}$, $A_{2\upsilon\rho} = A_{2\upsilon m} + A_{2\upsilon d} = (w_e \rho_m D_{2\upsilon m} + \rho_d^i D_{2\upsilon d}) c_{2\upsilon}$.

С учётом полученных выражений, простейшие уравнения кинетики деформационных точечных дефектов примут следующий вид

$$\dot{c}_i = \dot{a} w_i S_D^s S_D^{-1} c_j b - (w_e \rho_m + \rho_d^{\upsilon} + K_R w_{1\upsilon}^i c_{1\upsilon} + K_R w_{2\upsilon}^i c_{2\upsilon}) D_i c_i , \quad (5)$$

$$\dot{c}_{1\upsilon} = \dot{a} w_{1\upsilon} S_D^s S_D^{-1} c_j b - (w_e \rho_m + \rho_d^i + K_R w_i^{1\upsilon} c_i) D_{1\upsilon} c_{1\upsilon} + K_R w_i^{2\upsilon} w_{2\upsilon}^i c_i c_{2\upsilon} D_i , \quad (6)$$

$$\dot{c}_{2\upsilon} = \dot{a} w_{2\upsilon} S_D^s S_D^{-1} c_j b - (w_e \rho_m + \rho_d^i) D_{2\upsilon} c_{2\upsilon} - K_R w_i^{2\upsilon} c_i c_{2\upsilon} D_i + K_R (w_{1\upsilon}^{1\upsilon} c_{1\upsilon})^2 D_{1\upsilon} . \quad (7)$$

При большой плотности линейных дефектов, служащих стоками для точечных дефектов, при отсутствии радиационных воздействий, при умеренных давлениях и при отсутствии процессов, приводящих к порообразованию, рекомбинацией точечных дефектов можно пренебречь.

Важной задачей для развития моделей для сплавав является оценка площади, на которой генерируются точечные дефекты, и которая зависит от среднего расстояния между протяженными препятствиями – барьерами.

УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ДИСЛОКАЦИЙ

Поскольку за промежуток времени Δt, то в активных системах скольжения достигается деформация сдвига $\Delta a = S_D b n N = D_s D_e b n N$, а плотность сдвигообразующих дислокаций прирастает на $\Delta \rho_m = P_D n N = (F_e D_s + F_s D_e) n N$, то для интенсивности их генерации имеем $G_m = G_m^e + G_m^s = F_e b^{-1} D_e^{-1} + F_s b^{-1} D_s^{-1}$, где первое слагаемое даёт вклад краевых дислокационных сегментов, а второе – винтовых.

Множители F_e и F_s характеризуют форму дислокационных петель и их распределение на границе зон сдвига.

Часть $w_e = F_e D_s (F_e D_s + F_s D_e)^{-1}$ из сгенерированных дислокационных сегментов имеет краевую ориентацию, а другая часть $w_s = 1 - w_e$ – винтовую.

Получение выражений для диаметров зоны сдвига как для чистых металлов, так и для различных сплавов является нетривиальной задачей, требующей определения характеристик непроницаемых барьеров для сдвигообразующих дислокаций. В чистых монокристаллах, где такими барьерами являются протяжённые дислокационные соединения, можно использовать выражения $D_e = 2(\beta_D \beta_r^s \xi^p \rho)^{-1/2}$ и $D_s = 2(\beta_D \beta_r^e \xi^p \rho)^{-1/2}$, где $\xi \approx 0,5$, β_r^e и β_r^s – вероятности образования прочных соединений, β_D – вероятность образования достаточно протяжённого соединения.

При температурах выше некоторого значения T_{cs} время протекания процесса аннигиляции всех устойчивых винтовых диполей гораздо меньше времени деформирования, поэтому такая предельная аннигиляция не зависит от времени, и вклад поперечного скольжения в аннигиляцию достигает максимальной величины. Кроме того, с увеличением температуры выше T_{cs}, увеличивается частота образования рекомбинированных участков дислокаций и вклад термоактивируемого поперечного скольжения в аннигиляцию дислокаций можно рассматривать как атермический.

Поскольку вместе с дислокацией какого либо знака в аннигиляционный объем $V_{as} = S_{as} \rho_m^s \approx G^2 b^3 \pi^{-2} w_s \tau_f^{-1} (\tau - \tau_f)^{-1}$ попадут винтовые сегменты дислокаций другого знака с общей плотностью равной $0,5 F_s D_e n N V_{as}$, т. е. величину V_{as} можно рассматривать как долю винтовых сегментов, способных аннигилировать, и при аннигиляции исчезают два дислокационных сегмента, составляющие диполь, значит произойдет уменьшение плотности винтовых дислокаций на величину $\Delta\rho_m^s = F_s D_e n N V_{as}$ Следовательно, для скорости аннигиляции винтовых сегментов имеем $A_m^s = F_s b^{-1} (D_s)^{-1} \min\{1, V_{as}\}$.

В простейшем случае за время Δt аннигилируют все винтовые сегменты, т. е. скорость их генерации равна скорости аннигиляции.

Аннигиляция краевых сегментов сдвигообразующих дислокаций рассматривается как уничтожение диполей за счет переползания дислокаций в соседние параллельные плоскости скольжения и взаимного притяжения дислокационных сегментов разного знака, выведенных из состояния равновесия, в котором они находились, составляя диполь. Этот процесс продолжается до тех пор, пока сегменты, составляющие диполь, не выйдут в одну плоскость скольжения и соединяться, образуя целую атомную плоскость из своих экстраплоскостей.

Если за время Δt на вакансионных невинтовых дислокационных сегментах осаждается $w_m^i \Delta n_i$ межузельных атомов, а на межузельных – $w_m^{1\upsilon} \Delta n_{1\upsilon}$ моновакансий и $w_m^{2\upsilon} \Delta n_{2\upsilon}$ бивакансий, то площади, заметаемые дислокациями при осаждении точечных дефектов, равны $S_{ai} = 0,5 w_m^i \Delta n_k b^2 = 0,5 w_m^i \Delta c_i L^3 b^{-1}$ и $S_{a\upsilon} = 0,5 (w_m^{1\upsilon} \Delta n_{1\upsilon} + w_m^{2\upsilon} \Delta n_{2\upsilon})\, b^2 = 0,5 (w_m^{1\upsilon} \Delta c_{1\upsilon} + w_m^{2\upsilon} \Delta c_{2\upsilon}) L^3 b^{-1}$, где L^3 - единичный объём, а $\Delta c_k = \Delta n_k b^3 L^{-3}$.

Учитывая, что, рассматривая средние расстояния, на которые переползают дислокации y_{ak}, те же площади можно найти следующим образом $S_{ai} = w_e k_z \rho_m L^3 y_{ai}$ и $S_{a\upsilon} = w_e k_z \rho_m L^3 y_{a\upsilon}$, где k_z – доля дислокаций в какой-либо одной из возможных систем скольжения, получим, что за время Δt аннигилируют только те диполи, у которых плечо y, то есть расстояние между плоскостями, в которых находятся

дислокационные сегменты, составляющие диполь, удовлетворяет условиям: $y \le 2y_{ai} = \dfrac{2S_{ai}}{w_e k_z \rho_m L^3} = \dfrac{2w_m^i \Delta c_i}{w_e k_z \rho_m b}$ для межузельных и $y \le 2y_{a\upsilon} = \dfrac{2S_{a\upsilon}}{w_e k_z \rho_m L^3} = \dfrac{2(w_m^{1\upsilon}\Delta c_{1\upsilon} + w_m^{2\upsilon}\Delta c_{2\upsilon})}{w_e k_z \rho_m b}$ вакансионных диполей.

На ранних стадиях деформирования дислокации распределены в объёме кристалла однородно в том смысле, что в каждой отдельно взятой единице объёма имеется примерно одинаковая плотность дислокаций и дислокации одной системы скольжения расположены друг от друга в среднем на расстоянии $(w_e \rho_m^{pl})^{-1/2}$ между точками пересечения невинтовых сегментов дислокаций одной системы скольжения с некоторой плоскостью, перпендикулярной линиям дислокационных сегментов краевой ориентации.

В этом случае можно считать, что все дислокации образуют дипольные конфигурации, которые при условии $2x \le x_a = \min\{r_a, (w_e k_z \rho_m)^{-1/2}\}$ неустойчивы, если скольжению дислокаций препятствуют только силы трения, вызывающие напряжение τ_f, где $2x$ - расстояние между проекциями линий сегментов, составляющих диполь, на одну из плоскостей данной системы скольжения, а $r_a = 0{,}25\pi^{-1} Gb(2-\nu)(1-\nu)^{-1}\tau_f^{-1}$ - расстояние, при котором сила упругого притяжения дислокаций превышает силы трения.

Чтобы произошла аннигиляция межузельных и вакансионных диполей, невинтовые сегменты другого знака должны попасть в аннигиляционные объемы $V_{ae}^i = w_e k_z \rho_m x_a y_{ai}$ и $V_{ae}^{\upsilon} = w_e k_z \rho_m x_a y_{a\upsilon}$, соответственно, поэтому в результате аннигиляции плотность невинтовых дислокационных сегментов в системе скольжения уменьшается на $\Delta\rho_m^e = 0{,}5 w_e k_z \rho_m (V_{ae}^i + V_{ae}^{\upsilon})$.

Отсюда, учитывая, что отношения Δc_k к Δa дают скорости аннигиляции точечных дефектов A_{km}, получаем скорости аннигиляции невинтовых сдвигообразующих дислокаций в результате осаждения точечных дефектов k-го типа в виде $A_{mk}^z = w_m^k w_e k_z \rho_m b^{-1} \min\{r_a, (w_e k_z \rho_m)^{-1/2}\} A_{km}$.

При деформировании [100]-кристаллов плотности дислокаций во всех 8 системах скольжения одинаковы, т. е. $k_z = 0{,}125$, поэтому для скорости аннигиляции получаем $A_{mk} = w_m^k w_e \rho_m b^{-1} \min\{ r_a, (0{,}125\, w_e \rho_m)^{-1/2}\} A_{km}$.

Введя обозначая для выражений интенсивностей генерации G_m^e, G_m^s и интенсивности распада стенок G_{mW}, а также скоростей аннигиляции, A_m^s $A_m^e = A_{im} + A_{1\upsilon m} + A_{2\upsilon m}$ дислокаций, скорости перестроения в малоугловые дислокационные стенки A_{mW} и скорости поглощения дислокаций стенками A_τ, уравнение кинетики сдвигообразующих дислокаций можно представить в форме $\dot\rho_m = \dot a(G_m^e + G_m^s + G_{mW}) - A_{mW} - A_{Wm} - A_{mi} - A_{m1\upsilon} - A_{m2\upsilon}$ и, более развёрнуто, в виде

$$\dot\rho_m = \dot a(F_e b^{-1} D_e^{-1}\ (1 - w_W^m) + F_s b^{-1} D_s^{-1}(1 - P_{as})) + K_\tau N_W d_W^{-1} -$$
$$-\sum_k w_m^k w_e \rho_m b^{-1} \min\{r_a, (0{,}125 w_e \rho_m)^{-1/2}\} w_e \rho_m D_k c_k - \qquad (8)$$
$$-D_W b^{-1}(D_i w_m^i c_i + D_{1\upsilon} w_m^{1\upsilon} c_{1\upsilon} + D_{2\upsilon} w_m^{2\upsilon} c_{2\upsilon}) w_e b^{-1} \rho_m N_W .$$

Обозначения, связанные с дислокационными стенками, развёрнуты далее.

Пересечение дислокаций некомпланарных систем скольжения ведёт к образованию порогов на винтовых сегментах и последующему торможению сегментов длиной приблизительно равной их среднему свободному пробегу ℓ_d. Соседние

сегменты, огибают, замедлившийся сегмент винтовой ориентации, и оказываются в плоскостях, отличных от первоначальной плоскости скольжения. Расстояние от первоначальной плоскости скольжения, на которое удаляются огибающие сегменты, зависит от заметаемой ими площади и распределения в этой площади порогообразующих дислокаций. Минимальное расстояние равно расстоянию $\sqrt{6}b/3$ между соседними плоскостями октаэдрического скольжения, однако возможна ситуация, когда огибающие сегменты встретятся в одной плоскости, тогда диполь не образуется или можно считать, что плечо диполя равно нулю.

Максимальное расстояние будет достигнуто, если огибающие сегменты пересекут все дислокации некомпланарной зоны сдвига, и равно nb произведению числа испущенных петель на модуль вектора Бюргерса. Если считать распределение диполей по длине плеча равномерным на интервале $[0,\ 2h]$, где h - средняя длина плеча диполя, то функция плотности распределения имеет вид: $f_h(x) = 0,5h^{-1}$, а $h = 0,5nb$ будет вполовину меньше максимального расстояния. Однако это предположение вряд ли можно считать обоснованным, так как при хаотическом распределении дислокаций «леса» появление диполя с максимальным плечом гораздо менее вероятно, чем появление диполя с минимальным и даже средним плечом.

Площадь, занимаемая одним диполем, находится как отношение $\gamma_d \ell_d^2 \approx S_D^s n_d^{-1} = 0,5\ell_d^2 F_d^{-1}$ площади, заметаемой винтовыми сегментами к числу n_d элементарных диполей. Среднее плечо диполя выражают в виде произведения $h = \left|\beta_j^+ - \beta_j^-\right| \xi\rho\gamma_d \ell_d^2 \sqrt{6}b/3$ площади, приходящейся на один диполь, на разность между долями порогообразующих дислокаций разного знака, на плотность дислокаций «леса» $\xi\rho$ и на расстояние $\sqrt{6}b/3$.

Во всём объёме материала величины β_j^+ и β_j^- приблизительно равны, однако в площади, приходящейся на один диполь, они могут различаться. Ясно, что $\beta_j^+ + \beta_j^- = \beta_j \approx 0,43$ - доля порогообразующих дислокаций «леса».

Если пересекаются дислокации только одного знака, то максимальное плечо диполя равно: $h_{\max} \approx 0,43\xi\rho\gamma_d \ell_d^2 \sqrt{6}b/3$. Положим, что график функции плотности распределения диполей по плечу является прямой линией, отсекающей на оси абсцисс отрезок длиной $h_{\max}$, тогда получим функцию плотности распределения вероятностей $f_h(x) = 2h_{\max}^{-1}(1 - xh_{\max}^{-1})$ по плечу, для которой математическое ожидание равно $h = h_{\max}/3$. Принимая $\gamma_d = 0,5F_d^{-1}$, $F_d \approx 0,3$, для максимальной величины плеча диполя из дислокаций в динамических дипольных конфигурациях и дислокационных обрывков получаем $h_{\max} \approx 0,43\xi\rho\gamma_d \ell_d^2 \sqrt{6}b/3 \approx 18b$, а для средней величины – $h \approx 6b$.

Поскольку диполь состоит из двух дислокационных сегментов, то при увеличении деформации сдвига на $\Delta a = S_D b n N$ плотность дислокаций, образующих динамические диполи за один элементарный акт действия сегмента-источника возрастает на величину $\Delta\rho_d = \Delta\rho_d^{\upsilon} + \Delta\rho_d^i = 2n_d \ell_d n N$.

Следовательно, дислокации в динамических дипольных конфигурациях межузельного и вакансионного типов накапливаются с интенсивностью $G_d = 2n_d \ell_d S_D^{-1} b^{-1}$. Считая интенсивности генерации динамических диполей межузельного G_d^i и вакансионного G_d^{υ} типов равными между собой, получаем $G_d^i = G_d^{\upsilon} = 0,5G_d = F_d S_D^s S_D^{-1} \ell_d^{-1} b^{-1} = K_{Gd}\rho^{1/2}$.

Дислокации, образующие вакансионный диполь, аннигилируют за счет переползания в результате осаждения межузельных атомов, тогда как дислокации, образующие межузельный диполь, аннигилируют за счет переползания в результате осаждения вакансий и их комплексов.

В результате осаждения $w_d^i \Delta n_i$ межузельных атомов и $w_d^{1\upsilon}\Delta n_{1\upsilon} + w_d^{2\upsilon}\Delta n_{2\upsilon}$ вакансий с бивакансиями, где Δn_i, $\Delta n_{1\upsilon}$, $\Delta n_{2\upsilon}$ - общее число межузельных атомов, моновакансий и вакансий составляющих бивакансии, осаждающихся на всех дислокациях за время Δt, произойдет изменение площади экстраплоскостей дислокаций вакансионных и межузельных диполей на величину $b^2 w_d^i \Delta n_i$, и $b^2(w_d^{1\upsilon}\Delta n_{1\upsilon} + w_d^{2\upsilon}\Delta n_{2\upsilon})$, соответственно.

Тогда с учётом того, что $\Delta c_k \approx \Delta n_k b^3 L^{-3}$, в объёме L^3 плотность вакансионных диполей уменьшится на $\Delta\rho_d^{\upsilon} = b^2 w_d^i \Delta n_i h^{-1} L^{-3} = w_d^i \Delta c_i h^{-1} b^{-1}$, а межузельных диполей на $\Delta\rho_d^i = b^2(w_d^{1\upsilon}\Delta n_{1\upsilon} + w_d^{2\upsilon}\Delta n_{2\upsilon}) h^{-1} L^{-3} = (w_d^{1\upsilon}\Delta c_{1\upsilon} + w_d^{2\upsilon}\Delta c_{2\upsilon}) h^{-1} b^{-1}$.

Для скоростей аннигиляции диполей под воздействием точечных дефектов имеем $A_{di} = w_d^i A_{id} h^{-1} b^{-1}$ и $A_{dk} = w_d^k A_{kd} h^{-1} b^{-1}$, $k = 1\upsilon, 2\upsilon$.

Уравнение кинетики дислокаций в динамических дипольных конфигурациях можно представить в форме $\dot\rho_d^i = 0{,}5\dot a G_d - A_{d1\upsilon} - A_{d2\upsilon}$ и $\dot\rho_d^{\upsilon} = 0{,}5\dot a G_d - A_{di}$ или, более развёрнуто, виде

$$\dot\rho_d^i = \dot a K_{Gd}\rho^{1/2} - h^{-1}b^{-1}\rho_d^i\,(D_{1\upsilon} w_d^{1\upsilon} c_{1\upsilon} + D_{2\upsilon} w_d^{2\upsilon} c_{2\upsilon})\,, \qquad (9)$$

$$\dot\rho_d^{\upsilon} = \dot a K_{Gd}\rho^{1/2} - h^{-1}b^{-1}\rho_d^{\upsilon}\, w_d^i c_i D_i\,. \qquad (10)$$

Оценки величин ℓ_d и F_d для различных сплавов тесно связаны с оценкой величины S_D^s и требует изучения динамики движения сегментов.

УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ГРАНИЦ РАЗОРИЕНТАЦИИ

Скопления из n дислокаций на границах зоны сдвига порождают высокие локальные напряжения, что препятствует дальнейшей работе источника и может спровоцировать образование микротрещин. Однако происходит релаксация этих напряжений путём поперечного скольжения винтовых сегментов скопления и переползания краевых сегментов скопления под действием межузельных атомов в соседние плоскости скольжения.

В системе координат, где начало координат находится на границе зоны сдвига в исходной плоскости скольжения сегмента-источника, ось абсцисс направлена перпендикулярно вектору Бюргерса, а ось ординат – перпендикулярно плоскости скольжения, центр сегмента источника находится в точке с координатами $(0{,}5D_e, 0)$. Если x_D – среднее расстояние между дислокациями в скоплении, то дислокации переползающего скопления находятся в точках $(0,\,0)$, (x_D, d_W), $(2x_D, 2d_W)$, …, $((n-1)x_D, (n-1)d_W)$, где d_W – среднее расстояние, на которое происходит переползание. На n-ю дислокацию, двигающуюся от источника, со стороны источника действует эффективное напряжение $\tau_{eff} = \alpha_{eff} G b \rho^{1/2}$, а со стороны переползшего скопления – напряжение $\sigma_{xy}(x,y) = \sum_{k=0}^{n-2} \frac{G b (x - kx_D)}{2\pi(1-\nu)} \frac{(x-kx_D)^2 - (y-kd_W)^2}{((x-kx_D)^2 + (y-kd_W)^2)^2}$, где $y = (n-1)\,d_W$.

При условии $x_D \approx d_W \approx 2\, w_D^{-1} w_i c_j b D_e F_e^{-1} (n+1)^{-1}$ краевые дислокации находятся в неустойчивом положении равновесия и, следовательно, когда $\int_{(n-1)x_D}^{0,5D_e} b\tau_{eff}\,\mathrm{d}x > \int_{(n-1)x_D}^{0,5D_e} b\sigma_{xy}(x,(n-1)d_W)\mathrm{d}x$, приближение дислокаций на расстояние $x_D \geq d_W$, приводит к дальнейшему их движению вплоть до состояния равновесия в дислокационной стенке. Интегрируя $\sigma_{xy}(x,(n-1)d_W)$, получаем величину, которая с

ростом n растёт также как (10…20)n, когда $c_j b$ изменяется в пределах от $2{,}5\cdot10^{-3}$ до $2{,}5\cdot10^{-5}$.

После образования зародыша стенки, испускаемые источником дислокации, либо останавливаются на некотором расстоянии от стенки новыми барьерами, либо встраивается в уже образовавшуюся стенку силовым путём, уменьшая тем самым среднее расстояние между дислокациями в границе разориентации.

В случае большого числа дислокаций стенка обычно считается бесконечной, а сумма рассматривается как ряд. Тогда можно сделать считать, что упругое поле стенки убывает экспоненциально и сосредоточено в объёме слоя с толщиной порядка расстояния d_W между дислокациями стенки. Элемент тензора напряжений, создаваемых в точке с координатами (x,y) дислокациями стенки, имеет вид $\sigma_{xy}(x,y)=\dfrac{G\,b\,x}{2\pi(1-\nu)}\sum\limits_{k=-n^-}^{n^+}\dfrac{x^2-(y-k\,d_W)^2}{(x^2+(y-k\,d_W)^2)^2}$, где n^-, n^+ - число дислокаций ниже и выше начала координат соответственно, так что общее число дислокаций в стенке есть сумма: $n=n^-+n^++1$, а высота h_W стенки – произведение: $h_W=d_W n$.

Заменяя сумму интегралом, для силы сопротивления скольжению дислокации со стороны дислокационной стенки, получаем $F_W(x,y)=\dfrac{G\,b^2\,x}{2\pi(1-\nu)}\int_{-0{,}5h_W}^{0{,}5h_W}\dfrac{x^2-(y-z)^2}{(x^2+(y-z)^2)^2}\dfrac{dz}{d_W}=\dfrac{G\,b^2}{2\pi(1-\nu)}\dfrac{h_W}{d_W}\dfrac{x(x^2-y^2+(0{,}5h_W)^2)}{(x^2-y^2+(0{,}5h_W)^2)^2+4x^2y^2}$.

Дислокация, расположенная выше верхней ветви гиперболы с полуосями равными $h_W/2$, или ниже нижней ветви, притягивается к стенке, так как сила отрицательна, поэтому стенка поглощает все дислокации, находящиеся вблизи концов стенки.

Если дислокация, испущенная источником, скользит в плоскости, содержащей ось абсцисс, то на расстоянии порядка h_W сила сопротивления обратно пропорциональна расстоянию d_W, и сила убывает обратно пропорционально высоте стенки. Поэтому для конечных стенок можно предположить, что упругое поле стенки сосредоточено в объёме слоя с толщиной $h_W=d_W n$. Будем использовать в качестве оценки величину $\sqrt{2}\,h_W$.

Учитывая условие встраивания следующих дислокаций в стенку $\int_{\sqrt{2}h_W}^{0{,}5D_e} b\tau_{eff}\,\mathrm{d}x=b\tau_{eff}\left(0{,}5D_e-\sqrt{2}\,h_W\right)\ge\int_{\sqrt{2}h_W}^{0{,}5D_e}F_W(x,0)\mathrm{d}x=\dfrac{G\,b^2 n}{4\pi(1-\nu)}\ell n\dfrac{D_e^2+(h_W)^2}{9(h_W)^2}$, переписанное в форме $\alpha_{eff}\ge\dfrac{n}{D_e\,\pi\,(1-\nu)\sqrt{\rho}}\ln\dfrac{D_e}{3d_W\,n}$, и предполагая, что встраивание заканчивается при уменьшении расстояния между дислокациями в стенке до $d_W=2\,w_D^{-1}w_i c_j b D_e F_e^{-1}F_W^{-1}n_W^{-1}$, где n_W – максимальное число встраивающихся дислокаций, а множитель F_W учитывает как увеличение числа дислокаций, так и увеличение высоты стенки, за счёт пристраивания дислокаций к концам стенки, с учётом $D_e d_W^{-1}\approx 0{,}35 n_W F_W c_j^{-1}b^{-1}$ получаем число дислокаций $n+n_W$, образующих стенку после встраивания в неё следующих n_W дислокаций и, следовательно, долю $w_W^m\approx n(n+n_W)^{-1}$ сдвигообразующих дислокаций, перестраивающихся в стенки за время Δt.

В результате формирования стенок плотность краевых сегментов сдвигообразующих дислокаций уменьшается на $n_W F_e D_s$, поэтому скорость этого процесса имеет вид $A_{mW}=\dot{a}w_W^m F_e D_e^{-1}b^{-1}=\dot{a}w_W^m G_m^e$.

Заметим, что краевые сегменты начинают переползать в соседние плоскости скольжения ещё до того, как винтовые сегменты заканчивают своё движение, поэтому для переползания требуется приблизительно в три раза меньше межузельных атомов ($w_D \approx 0{,}3$), чем если бы переползание началось после достижения границы зоны сдвига винтовыми сегментами.

Развитие пластической деформации приводит к повышению деформирующего напряжения и разрушению части дислокационных стенок, сформировавшихся при более низких напряжениях. Полагая, что количество разрушенных стенок пропорционально их общей плотности, получим скорость процесса разрушения в виде $A_{W\tau} = K_\tau N_W$, где K_τ - коэффициент пропорциональности. При разрушении стенок, выбитые из стенок дислокации образует диполи со сдвигообразующими дислокациями, и поэтому, можно считать, что они увеличивают плотность сдвигообразующих дислокаций с интенсивностью $G_{mW} = \dot{a}^{-1} K_\tau N_W d_W^{-1} = \zeta N_W d_W^{-1}$.

Диффузионное разрастание дислокационных стенок происходит со скоростью $A_{Wm} = D_W b^{-1}(D_i w_m^i c_i + D_{1\upsilon} w_m^{1\upsilon} c_{1\upsilon} + D_{2\upsilon} w_m^{2\upsilon} c_{2\upsilon}) w_e \rho_m N_W$, где введён фактор $D_W = \exp(g_W m \tau b^3 k_B^{-1} T^{-1})$, учитывающий увеличение диффузии вблизи концов стенок, вследствие упругого притяжения, а g_W - коэффициент превышения упругого поля дислокационных стенок над действующим напряжением.

Пусть при пластической деформации происходит генерация стенок дислокаций плотностью - общей площадью в единице объема равной $N_W = d_W \rho_W$, где ρ_W - плотность дислокаций в стенках. Тогда, приращение плотности стенок $\Delta N_W = \rho_W \Delta d_W + d_W \Delta \rho_W$ состоит из двух слагаемых, первое из которых описывает диффузионное расползание дислокационных стенок, которым можно пренебречь, а второе – динамическую генерацию стенок.

Учитывая интенсивности генерации стенок перестроением скоплений $G_{Wm}^{dyn} = d_W F_e D_e^{-1} b^{-1} w_W^m = d_W w_W^m G_m^e$ и диффузионного роста дислокационных стенок $G_{Wm} = \dot{a}^{-1} w_{Wm} A_{Wm} d_W$ вследствие поглощения дислокаций вблизи концов стенки, где множитель $w_{Wm} \approx 0{,}5$ - доля дислокаций того же знака, что и знак дислокаций в стенке, учитывает, что часть дислокаций достраивает стенку, а другая часть аннигилирует с дислокациями в стенке и уменьшает плотность стенок, поэтому интенсивность поглощения сдвигообразующих дислокаций оказывается больше, чем интенсивность роста стенок, а также скорость уменьшения плотности малоугловых стенок $A_{gW} = w_g n_g^{-1}(G_{Wm}^{dyn} + G_{Wm})$, пропорциональная интенсивности генерации $G_{gW} = \dot{a}^{-1} n_g^{-1}(G_{Wm}^{dyn} + G_{Wm})$ большеугловых стенок; скорость поглощения малоугловых стенок большеугловыми $A_{Wg} = K_{Wg} N_W N_g$; скорость силового разрушения $A_{mW} = \zeta N_W$, имеем, таким образом, уравнение, кинетики дислокационных стенок в форме $\dot{N}_W = \dot{a} G_{Wm}^{dyn} + \dot{a} G_{Wm} - A_{mW} - A_{gW} - A_{Wg}$ или, более развёрнуто, в виде

$$\dot{N}_W = [\dot{a} d_W F_e D_e^{-1} b^{-1} w_W^m + w_{Wm} D_W b^{-1}(D_i w_m^i c_i + D_{1\upsilon} w_m^{1\upsilon} c_{1\upsilon} + D_{2\upsilon} w_m^{2\upsilon} c_{2\upsilon}) w_e \rho_m N_W d_W] \cdot \cdot (1 - n_g^{-1}) - K_\tau N_W - K_{Wg} N_W N_g . \quad (11)$$

Явление фрагментации (деформационного измельчения) структуры материалов, заключающееся в разбиении монокристаллов или исходных зерен поликристаллов на более мелкие по размерам взаимно разориентированные области (фрагменты или субзерна), разделенные малоугловыми или среднеугловыми границами, наблюдается в кристаллических материалах с различным типом кристаллической решетки при самых различных схемах и режимах пластической деформации. Единственным условием осуществления этого процесса является достижение достаточно больших степеней деформации.

Фрагментированная структура в монокристалле наблюдается, когда по мере заполнения стенками объёма кристалла, расстояние между стенками достигает величины $d_{Fr} = N_W^{-1} \approx 1$ *мкм*. Продолжение пластической деформации приводит к постепенному уменьшению среднего размера фрагментов до некоторого минимального размера, порядка 100–200 нм, с одновременным увеличением их взаимной разориентировки вплоть до появления большеугловых границ, то есть границ зерен деформационного происхождения.

В условиях развитой фрагментации размеры новых зон сдвига продолжают уменьшаться, и в результате действия дислокационных источников формируются дислокационные стенки внутри фрагментов. Возникают скопления дислокационных стенок, состоящие из дислокаций одного и того же знака, которые при условии энергетической выгоды далее перестраиваются в большеугловые стенки. Помимо этого, происходит взаимодействие стенок образованных при действии источников разных систем скольжения и образование большеугловых границ наклона или границ кручения. Все эти механизмы не уменьшают плотности дислокаций, составляющих границы разориентировки, но уменьшают площадь границ и увеличивают угол разориентировки.

Далее предполагается, что основным механизмом формирования большеугловых стенок разориентации – зародышей границ зёрен является перестроение скоплений из некоторого количества n_g малоугловых стенок наклона на границах зон сдвига.

Средняя энергия единицы площади (или, другими словами, удельная поверхностная энергия) малоугловых стенок при условии $\theta_W \le \theta_M$ определяется хорошо верифицированным экспериментально уравнением Рида-Шокли $\gamma_W = \dfrac{Gb\theta_W}{2\pi(1-\nu)}\left(1-\ln\dfrac{b}{2\pi r_0\theta_W}\right) = \gamma_M\dfrac{\theta_W}{\theta_M}\left(1-\ln\dfrac{\theta_M}{\theta_W}\right) = \gamma_M\dfrac{\theta_W}{\theta_M}\left(1+\ln\dfrac{\theta_W}{\theta_M}\right)$, где r_0 – радиус ядра дислокации; ν – модуль Пуасона; θ_W – средний угол разориентировки малоугловых границ; $\theta_M \approx 10°$ – максимальный угол разориентировки малоугловых границ; γ_M – максимальная энергия таких границ.

Если суммарная энергия $\gamma_W n_g$ скопления малоугловых стенок при некотором значении n_g окажется выше, чем энергия γ_g большеугловой стенки с разориентировкой, равной суммарной разориентировке $\theta_W n_g$ скопления малоугловых стенок, т. е. будет выполнено условие $\gamma_g < n_g\gamma_W$, то энергетически будет выгодно перестроение скопления малоугловых стенок в одну больше угловую стенку.

Целесообразно определить минимальное число скоплений малоугловых стенок необходимых для перестройки как целое число приблизительно равное отношению средней энергии большеугловой стенки γ_g к средней энергии малоугловой стенки, т. е. $n_g \approx \gamma_g\gamma_W^{-1}$. Известные значения γ_g незначительно превышают γ_M, однако малоугловые стенки с максимальной энергией возникают только на поздней стадии фрагментации, поэтому в процессе перестройки в большеугловые границы участвуют малоугловые стенки с энергией значительно меньшей, чем γ_g, что и обуславливает энергетическую выгодность такой перестройки. Число n_g стенок в перестраивающемся их скоплении убывает с ростом γ_W.

В результате перестроек скоплений малоугловых стенок появляются большеугловые стенки с разориентировкой $\theta_g = \theta_W n_g$ и плотностью геометрически необходимых дислокаций $\rho_g = \theta_g d_g^{-1} b^{-1} = \theta_g N_g b^{-1} = \theta_W n_g N_g b^{-1}$, где N_g – плотность большеугловых границ, определяемая как их площадь в единице объёма, которая в

поликристаллах обратно пропорциональна среднему размеру зерна d_g. В экспериментально наблюдаемый средний угол разориентировки, подсчитываемый по формуле $\theta = 2\arcsin(0,5bD_s\rho_\theta)$, вносят вклад все дислокации, образующие локально избыточную плотность дислокаций ρ_θ, включая скопления сдвигообразующих дислокаций, малоугловые и большеугловые стенки.

Большеугловые стенки – зародыши границ зёрен образуются в кристалле с интенсивностью $G_{gW} = \dot{a}^{-1} n_g^{-1} (G_{Wm}^{dyn} + G_{Wm})$. Плотность большеугловых стенок N_g – площадь в единице объёма растёт, расстояние между границами N_g^{-1} уменьшается, в какой-то момент большеугловые границы заполняют весь объём кристалла и возникают зёрна с размером $d_g = N_g^{-1}$. Накопление малоугловых стенок внутри зёрен приводит к формированию субзёрен (разориентированной субструктуры зёрен).

Поскольку в единице объёма интенсивность взаимодействия малоугловых стенок с границами зёрен прямо пропорционально площади N_W и обратно пропорционально расстоянию N_g^{-1}, то $A_{Wg} = \dot{a}^{-1} K_{Wg} N_W N_g$, при этом площадь границ зёрен может не изменяться, а площадь малоугловых стенок уменьшается, т. е. происходит поглощение малоугловых стенок и увеличивается разориентировка зёрен. Однако будем полагать, что происходит не только поглощение малоугловых границ, но и достраивание оборванных большеугловых границ скоплениями малоугловых границ до их соединения с другими большеугловыми границами и образования зёрен с интенсивностью $G_{Wg} = K_{Wg} N_W N_g$. Дальнейшее деформирование приводит к росту плотности границ и соответствующему измельчению зёрен.

Учитывая принятое равенство $d_g = N_g^{-1}$, связывающее плотность границ зёрен с размером зёрен, можно из выражения для скорости $\dot{d}_g = -\dot{N}_g N_g^{-2}$ [15] изменения среднего размера зерна получить скорость динамической рекристаллизации, т. е. скорость уменьшения плотности границ в виде $A_g = \dot{a}^{-1}\left(\upsilon_M^1 w_g^2 N_g^2 + \upsilon_M^2 (1-w_g)^3 N_g^3\right)$, где υ_M^1 и υ_M^2 – скорости миграции равновесных и неравновесных границ, w_g – доля равновесных границ.

Уравнение кинетики большеугловых границ, которые являются на первом этапе зародышами границ зёрен, а впоследствии уравнение кинетики границ зёрен можно записать в форме $\dot{N}_g = \dot{a} G_{gW} + \dot{a} G_{Wg} - A_g$ или, более развёрнуто, в виде

$$\dot{N}_g = [\dot{a} d_W F_e D_e^{-1} b^{-1} w_W^m + w_{Wm} D_W b^{-1} (D_i w_m^i c_i + D_{1\upsilon} w_m^{1\upsilon} c_{1\upsilon} + D_{2\upsilon} w_m^{2\upsilon} c_{2\upsilon}) w_e \rho_m N_W d_W] \cdot n_g^{-1} + \\ + K_{Wg} N_W N_g - \dot{a}^{-1}\left(\upsilon_M^1 w_g^2 N_g^2 + \upsilon_M^2 (1-w_g)^3 N_g^3\right). \quad (12)$$

Система уравнений (5) – (12) отражает лишь общую методику построения уравнений кинетики деформационных дефектов. Полное выписывание уравнений требует значительно большего количества страниц и нецелесообразно в представленной работе. Получение выражения для каждого из параметров представленных уравнений, как правило, сводится к решению отдельной задачи, имеющей некоторые отличия для различных типов сплавов, однако, эти задачи могут быть решены. Тем не менее, в силу большого числа этих задач и вследствие трудностей, возникающих при их решении, чаще всего с целью планирования эксперимента при создании сплава или разработки технологии его последующей обработки имеет смысл произвести подбор значений для тех параметров, которые ещё не имеют достоверной оценки.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ

Система (5) – (12) может быть решена только совместно с выражениями для скорости сдвиговой деформации $\dot{a}$ и напряжение сдвига τ.

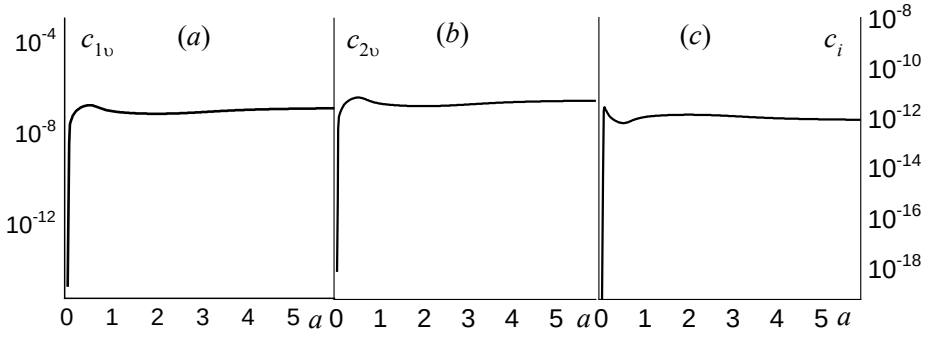


Рисунок 1 - Зависимость концентраций точечных дефектов от степени сдвиговой деформации: (*a*) вакансий, (*b*) бивакансий, (*c*) межузлий.

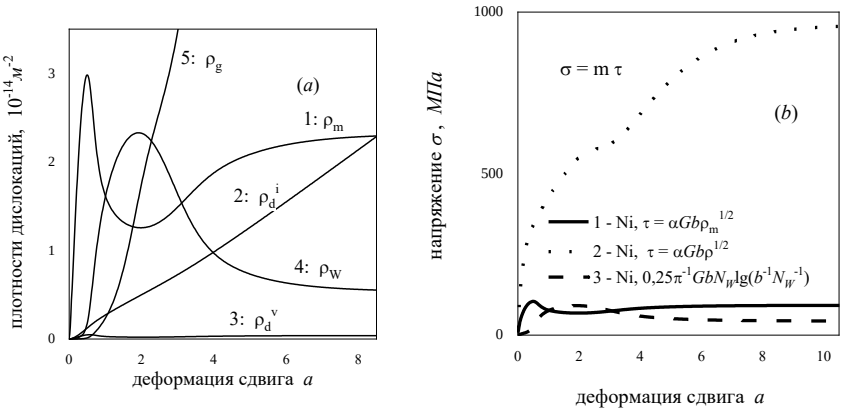


Рисунок 2 - (*a*) – Ni, плотности дислокаций: *1* – сдвигообразующих; *2* и *3* – в динамических дипольных конфигурациях; *4* – в малоугловых стенках; *5* – плотность геометрически необходимых дислокаций, соответствующих дислокационной модели границ зёрен; (*b*) – Ni, напряжение: *1* – обусловленное сдвигообразующими дислокациями; *2* – обусловленное линейной комбинацией плотностей дислокаций разного вида; *3* – обусловленное малоугловыми стенками.

В качестве иллюстрации применения уравнений кинетики далее приводится решение системы для одноосного деформирования монокристалла никеля с постоянной скоростью деформации $\dot{\varepsilon} = 10^{-4} c^{-1}$ ориентированного вдоль направления [100], что означает наличие восьми эквивалентных систем скольжения, в каждой из которых сдвиговое напряжение τ одинаково и выражается через числовые характеристики дефектов, получаемые из решения вышеуказанной системы уравнений.

На рис. 1 приведены результаты моделирования для точечных дефектов, концентрации определяются как объёмы, занимаемые точечными дефектами в единице объёма и, поэтому являются безразмерными величинами. На рис. 2 приведены данные моделирования по линейным дефектам и кривые напряжение-деформация, обусловленные различными механизмами упрочнения, а также суммарная кривая, полученная суммированием по всем рассматриваемым механизмам упрочнения.

На рис. 3 приведены данные моделирования по формированию разориентированных деформационных структур в условиях умеренной и глубокой деформации. Проведено сравнение с экспериментальными данными.

Система уравнений (5) – (12) отражает общую методику построения уравнений кинетики деформационных дефектов. Более подробное описание уравнений приведено в наших работах [12, 14].

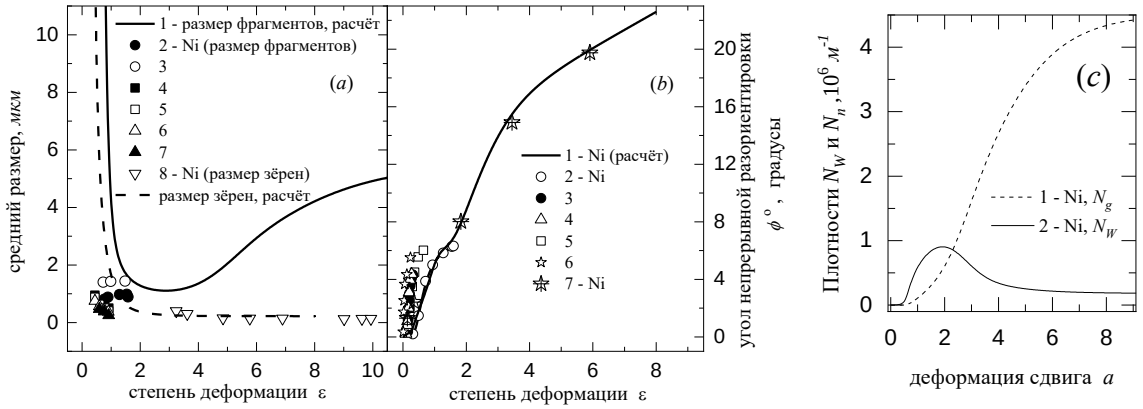


Рисунок 3 - (*a*): *1* – данные моделирования, $d_{Fr} = N_W^{-1}$; *2* и *3* – монокристалл Ni; *4* – Cu+0,5Al; *5* – Cu+5Al; *6* – Cu+0,4Mn; *7* – Cu+6Mn; 8 – Ni, деформируемый в камере Бриджмена; *9* – данные моделирования, $d_g = N_g^{-1}$; (*b*): *1* – данные моделирования; *2* и *3* – монокристалл Ni; *4* – Cu; *5* – Cu+12Al; *6* – Al; 7 – Ni, деформируемый в камере Бриджмена; (*c*): *1* – данные моделирования по плотности границ зёрен; *2* – данные моделирования по плотности малоугловых дислокационных стенок (точками показаны экспериментальные значения по данным разных авторов).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени, в рамках сформулированной модели проведены численные расчеты для меди и никеля до высокой степени сдвиговой пластической деформации, которую целесообразно называть мегапластической деформацией. Полученные зависимости от сдвиговой деформации: сопротивления деформированию (кривые упрочнения); среднего размера фрагментов; среднего размера зерен; среднего угла разориентировки; концентраций точечных дефектов; суммарной плотности дислокаций (включая: сдвигообразующие; в динамических дипольных конфигурациях; в малоугловых стенках; геометрически необходимые); избыточной плотности дислокаций, попадают в полосы, образуемые доверительными интервалами для соответствующих экспериментальных данных, т. е. наблюдается хорошее качественное согласие между данными численного и натурного экспериментов. Показано, что существуют наборы параметров модели, которые дают хорошее количественное согласие с экспериментальными данными по числовым характеристикам дефектов и другим измеряемым величинам.

В соответствии с экспериментальными данными, на основании моделирования можно сделать вывод о том, что формирование фрагментированной субструктуры в ГЦК - материалах происходит при плотности дислокаций около $10^7\,мм^{-2}$ с размером фрагментов около $10^{-3}\,мм$. Плотность дислокаций внутри фрагментов, по крайней мере, на порядок ниже, чем в границах. Разориентировка растёт на первых стадиях деформирования от приблизительно $1°$ при $a = 0{,}2$ до $4°$ при $a \approx 2$ и обусловлена малоугловыми стенками наклона, которые впоследствии заполняя объём деформируемого образца, становятся границами фрагментов. Поскольку на второй стадии деформирования плотность дислокаций растёт линейно с ростом степени деформации, то при малых углах разориентировка также пропорциональна степени деформации, что и наблюдается экспериментально.

Дальнейший рост разориентировки в представленной модели связан с образованием большеугловых границ, которые заполняя объём образца становятся границами зёрен, а сам образец будучи исходно монокристаллом, превращается в поликристалл с уменьшающимся по мере деформирования средним размером зёрен.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большанина М.А. Упрочнение и отдых как основные явления пластической деформации // Изв. АН СССР. Серия физическая.- 1950, т. 14, выпуск 2, с. 223-231.

2. Starenchenko V.A., Cherepanov D.N., Selivanikova O.V. Modeling of plastic deformation of crystalline materials on the basis of the concept of hardening and recovery // Russian Physics Journal.- 2014, V. 57, Issue 2, pp. 139-151.

3. Starenchenko V.A., Cherepanov D.N., Solov'eva Y.V., Popov L.E. Generation and accumulation of point defects in FCC single crystals upon plastic strain // Russian Physics Journal.- 2009.- Т. 52, № 4, С. 398-410.

4. Starenchenko V.A., Cherepanov D.N., Selivanikova O.V., Barbakova E.A. Formation of Shear Zone's Defect Structure in F.C.C. Metals // Advanced Materials Research. - 2015, Vol. 1084, pp. 26-29.

5. Черепанов Д.Н., Старенченко В.А., Селиваникова О.В. Генерация межузельных атомов в монокристаллах с ГЦК - структурой // Изв. ВУЗов. Физика. - 2015, том. 58, № 4, с. 16-23.

6. Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Пантюхова О.Д., Черепанов Д.Н., Пилюгин В.П., Старенченко С.В. Подвижность дислокаций и субструктурное измельчение в ГЦК монокристаллах// Материалы X Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» / под ред. Б.Б. Страумала. - ФППК-2018, посвященной памяти академика Г.В. Курдюмова, 29 октября – 2 ноября 2018 г. Черноголовка, 194 с. – ISBN 978-5-6040418-0-2., с. 44.

7. Черепанов Д.Н., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Липатникова Я.Д. Модель превращения и измельчения субструктуры металлических материалов в условиях мегапластической деформации // В сборнике: Перспективные материалы и технологии Сборник материалов международного симпозиума. Под общей редакцией В.В. Рубаника. Витебск, 2019. С. 414-416.

8. Старенченко В.А., Черепанов Д.Н., Слободской М.И. Кинетика порогов на движущейся винтовой дислокации в ГЦК – кристалле. // Изв. ВУЗов. Физика. - 2009, № 9/2, с. 108-117.

9. Черепанов Д.Н., Старенченко В.А., Селиваникова О.В., Барбакова Е.А. Влияние различия в скорости движения краевых и винтовых сегментов расширяющейся дислокационной петли на формирование зоны сдвига в ГЦК-металлах // Изв. ВУЗов. Физика. − 2014, том. 57, тематический выпуск: проблемы ядерных технологий и безопасности/ Под ред. И.В. Шаманина, № 2/2, с. 90-99.

10. Starenchenko V.A., Kurinnaya R.I., Cherepanov D.N., Zgolich M.V., Selivanikova O.V. Estimation of the shear zone size in FCC – single crystals based on the model of dislocation interactions // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.- 2015, Vol. 71, Issue 1, 6 pp.

11. Старенченко В.А., Зголич М.В., Куринная Р.И. Образование протяженных соединений и барьеров в результате междислокационных реакций в ГЦК-кристаллах // Изв. ВУЗов. Физика. − 2009, № 3, с. 25-30.

12. Старенченко В.А., Белов Н.Н., Соловьева Ю.В., Липатникова Я.Д., Старенченко С.В., Пантюхова О.Д., Черепанов Д.Н., Ковалевская Т.А., Данейко О.И., Колупаева С.В., Слободской М.И., Куриная Р.И. Математическое моделирование от междислокационных взаимодействий до макроскопической деформации [Текст]: монография / под ред. В.А. Старенченко. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2015. – 540 с.

13. Куриная Р.И., Зголич М.В., Черепанов Д.Н., Старенченко В.А. Длина свободного пробега различных сегментов дислокационной петли в ГЦК-монокристаллах. // Изв. ВУЗов. Физика. – 2017, том. 60, № 4, с. 67-72.

14. Старенченко В.А., Пантюхова О.Д., Черепанов Д.Н., Соловьева Ю.В., Старенченко С.В., Слободской М.И. Модели пластической деформации материалов с ГЦК- структурой. // Томск: Изд-во НТЛ, 2011. – 244 с.

15. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. – М.: Физматлит, 2004. 304 с.

Глава 17 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ TINIHF С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Андреев В.А., Комаров В.С., Карелин Р.Д.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия
andreev.icmateks@gmail.com

Введение

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана являются функциональными материалами, активно используемыми для изготовления различных устройств и конструкционных элементов общетехнического и медицинского назначения [1-5]. Непрерывное технологическое развитие различных отраслей промышленности приводит к необходимости получения новых сплавов с особыми функциональными свойствами [6-9]. В частности, в настоящее время в ряде отраслей промышленности существует потребность получения сплавов, обладающих высокотемпературным эффектом памяти формы, для создания устройств с возможностью эксплуатации температурах срабатывания более 120 °С [10-11].

На данный момент существует целый ряд исследований, посвященных группе тройных высокотемпературных сплавов на основе никелида титана TiNiX, где X – Pd, Pt, Zr, Hf [12-15]. Однако, первая группа сплавов отличаются слишком высокой стоимостью (TiNiPd, TiNiPt) из-за использования драгоценных металлов в качестве легирующих элементов, а вторая является труднодеформируемой (TiNiZr, TiNiHf).

Сплавы системы TiNiHf представляются более привлекательным для возможного широкого практического применения, так как обладают требуемыми механическими и функциональными свойствами в сочетании с приемлемой стоимостью, и в сравнении со сплавами системы TiNiZr обладают большей стабильностью получаемых эксплуатационных характеристик. Например, в сплавах с цирконием при циклических нагрузках не происходит стабилизации температурного интервала восстановления формы, и он неуклонно растет [15].

На сегодняшний день существует большое количество работ, посвященных исследованию сплавов системы TiNiHf [16-30]. Как и в случае бинарных СПФ TiNi сплавы TiNiHf принято разделять на сплавы с повышенным и пониженным содержанием никеля. Результаты исследований показывают, что сплавы TiNiHf с пониженным содержанием Ni (менее 49,5 ат. %) обладают недостаточной технологической пластичностью из-за выделения большого количества фазы типа $(Ti, Hf)_2Ni$ [16-20]. Увеличение концентрации Ni приводит к снижению характеристических температур мартенситных превращений, поэтому для получения высокотемпературного состояния в сплаве необходимо также увеличить содержание Hf [16,21]. Это влечёт за собой удорожание сплава и затрудняет достижение температурного интервала восстановления формы в интервале от 120 до 200 °С. Например, наиболее часто исследуемый сплав $Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf_{20}$ имеет температуру окончания восстановления формы около 300 °С и выше, в зависимости от применяемого режима термомеханической обработки [16,17,19]. Также в сплавах TiNiHf с высоким содержанием никеля при проведении отжига в интервале температур 400-650 °С развиваются процессы старения [23-28]. Протекание данных процессов с одной стороны позволяет прецизионно управлять комплексом свойств, а с другой стороны, может значительно повлиять на функциональные характеристики готового устройства при работе в интервале температур протекания процессов старения. Данный фактор необходимо учитывать при разработке технологических схем производства конечных изделий из СПФ TiNiHf. Еще одна трудность заключается в достаточно низкой технологической пластичности сплавов TiNiHf. Поэтому к настоящему времени проблема получения качественных длинномерных полуфабрикатов из сплава TiNiHf, обладающих высокотемпературным эффектом памяти формы в интервале 130-200 °С остается нерешенной.

Выплавка СПФ на основе TiNi из чистых шихтовых компонентов зачастую сопряжена с некоторыми сложностями, такими, как например, повышенная концентрация газовых примесей из-за высокой реакционной способности чистого титана. Для сплавов TiNiHf повышение концентрации газовых примесей, в частности кислорода, является особенно критичным, из-за повышения концентрации охрупчивающих избыточных фаз типа $(Ti, Hf)_2Ni$ в сплавах с повышенной концентрацией Ti и Hf, и HfO_2 в сплавах с повышенной концентрацией Hf и Ni [16-20]. Поэтому возникает вопрос о возможности применения готовых заготовок бинарного TiNi для выплавки сплавов системы TiNiHf с целью исключения попадания в расплавах большей концентрации газовых примесей вместе с чистым титаном. Применение данной концепции также расширяет возможности повторного использования (рециклинга) бинарных сплавов TiNi.

Исходя из вышеизложенного цель данного исследования заключается в изучении возможности получения качественных длинномерных заготовок из сплавов системы TiNiHf с пониженным содержанием никеля и гафния, обладающих высокотемпературным эффектом памяти формы в интервале температур 120-200 °С и высокими функциональными свойствами, за счет применения выплавки из шихтовых компонентов в виде прутка никелида титана и гафниевой проволоки повышенной чистоты и различных режимов термомеханической обработки.

1. Получении исходных слитков сплавов системы TiNiHf

Первоочередная задача данного исследования заключалась в разработке метода получения литой заготовки из сплава с памятью формы системы TiNiHf с содержанием Hf от 5 до 15 масс.% (от 1,4 до 5 ат.%) для последующей термомеханической обработки и исследования комплекса механических и функциональных свойств.

В качестве исходной шихты для выплавки серии плавок с различным химическим составом никелида титана легированного гафнием были выбраны следующие материалы: шлифованный пруток диаметром 12 мм никелида титана марки ТН-1, изготовленный по ТУ 18.4270-001-16980791-2013, производитель – Промышленный центр МАТЭК-СПФ; проволока гафниевая нагартованная марки ГФИ-1 диаметром 2 мм, изготовленная по ТУ 48-4-389-76/95, производитель – Химико-металлургический завод им. Юдина Е.А. Химический состав используемых прутка и проволоки приведен в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Химический состав прутка марки ТН-1 диаметров 12 мм

Ni, % (мас.)	Ti, % (мас.)	Примеси, % (мас.)					
		C	O	N	H	Остальн.	Сумма ост.
55,15	баланс	0,035	0,030	0,002	0,001	<0,1	<0,4

Таблица 2 - Химический состав проволоки марки ГФИ-1 диаметром 2 мм

Hf, % (мас.)	Примеси, % (мас.)						
	C	O	N	H	Si	Fe	Zr
Осн.	0,008	0,020	<0,005	0,001	<0,005	0,030	0,58

Для получения литых заготовок был выбран метод электронно-лучевой плавки, как один из наиболее перспективных и современных методов, обладающий рядом преимуществ, по сравнению с другими методами выплавки заготовок, в частности с индукционной и электродуговой, а именно: эффективном очищении металлов от газовых и некоторых металлических примесей; исключении загрязнения металла материалом тигля, так как плавка идет в гарнисаже, при кристаллизации в водоохлаждаемый медный кристаллизатор; отсутствием дефектов усадочного происхождения в слитках за счет возможности плавного изменения мощности в

электронном пучке и полного заполнения металлом усадочной раковины; возможностью использования шихтовых металлов в любом виде [8].

Для выплавки были подготовлены три расчетных химических состава с примерным содержанием гафния 4,4, 10,0, 14,8 мас. %. Плавка велась в электронно-лучевой печи мощностью 60 кВт при вакууме $1^{\times}10^{-5}$ мм. рт. ст. в медном-водо-охлаждаемом кристаллизаторе ручьевого типа. Получаемая в кристаллизаторе данного типа форма слитков позволяет непосредственно после плавки осуществлять дальнейшую термомеханическую обработку, например методом ротационной ковки или прокатки для изготовления полуфабрикатов различного профильного сортамента. Фотографии полученных слитков приведены на рисунке 1.

Рисунок 1 - Фотографии прутков из сплавов системы Ti-Ni-Hf, полученных методом электронно-лучевой плавки, с содержанием гафния в массовых процентах: 4,4 (а), 10,0 (б), 14,8 (в).

Масса полученных слитков с содержанием гафния 4,4, 10,0, 14,8 мас. % составляла соответственно 102, 160 и 168 г., размеры – 11×16×162 мм, 10×15×230 мм, 11×17×200 мм. Расчетный химический состав полученных слитков приведен в таблице 3.

Таблица 3 - Расчетный химический состав выплавленных слитков без учета примесей.

№	мас.%			ат.%		
	Ti	Ni	Hf	Ti	Ni	Hf
1	42,9	49,4	4,4	49,2	49,4	1,4
2	40,4	49,6	10,0	48,3	48,5	3,2
3	38,2	47,0	14,8	47,4	47,6	5,0

Соответствие фактического и заявленного химического состава поверяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Установлено, что содержание гафния в исследуемых слитках соответствует заявленному в пределах погрешности измерения, а именно: 4,0 ± 0,5; 9,8 ± 0,5; 14,3 ± 0,5 масс. %.

2. Исследование температурного интервала мартенситных превращений исходных слитков сплавов системы TiNiHf

Исследование влияния содержания Hf на изменение температур прямого и обратного мартенситных превращений (МП) в полученных слитках проводили с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Для проведения исследования использовали дифференциальный сканирующий калориметр *Mettler Toledo*. Скорость изменения температуры составляла 10 °С/мин. Интервал температур от минус 50 до 200 °С. Результаты представлены на рисунке 2.

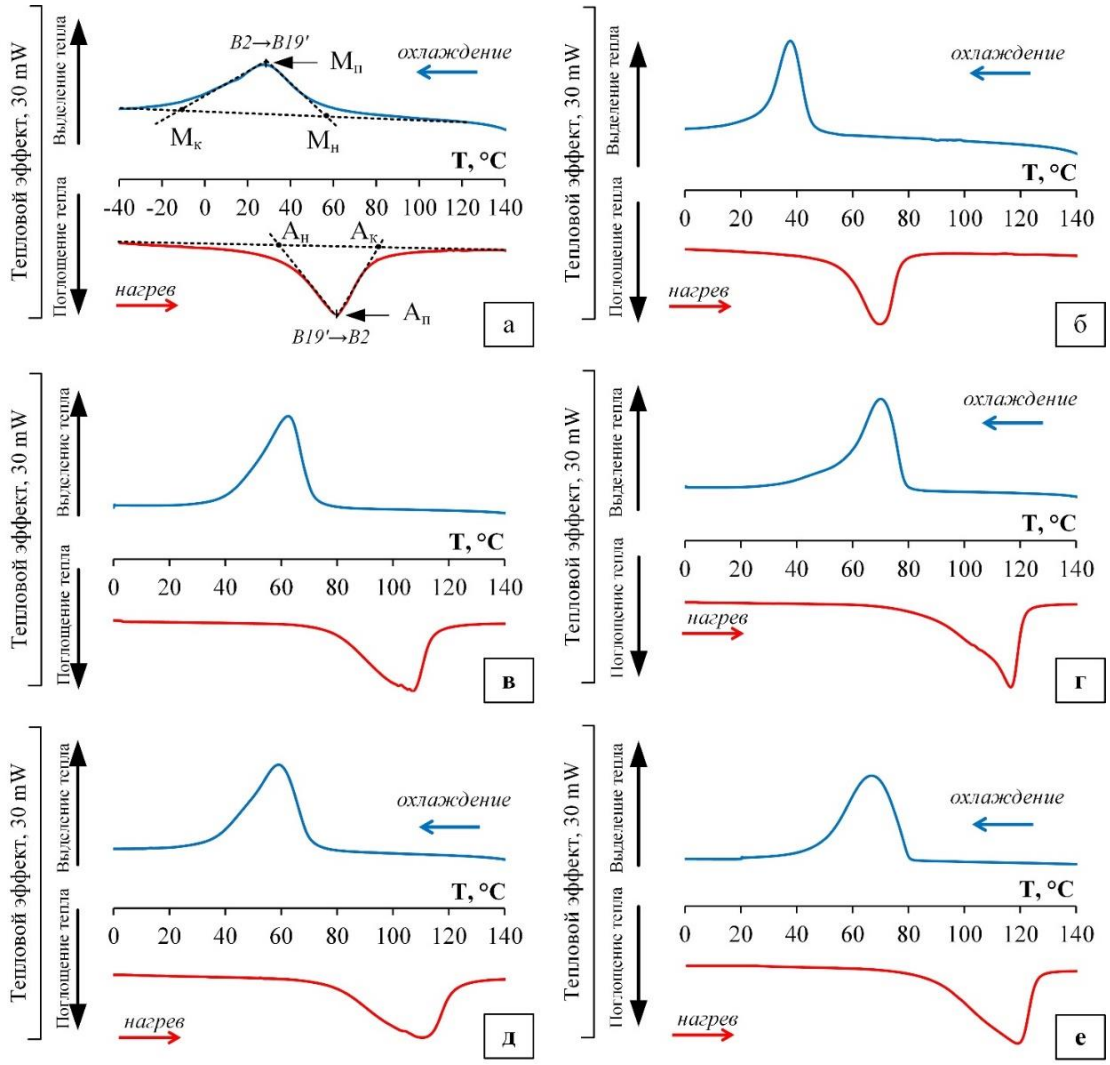


Рисунок 2 - Калориметрические кривые температур прямого и обратного МП образцов СПФ системы TiNiHf в литом состоянии и после отжига 1000 °С, 1 ч: 4,4 мас. % Hf – (а) и (б), 10,0 мас. % Hf – (в) и (г), 14,8 мас. % Hf – (д) и (е).

На основании анализа полученных калориметрических кривых составлена сводная таблица 4 с характеристическими температурами прямых и обратных МП образцов системы TiNiHf.

Таблица 4 - Результаты ДСК образцов системы TiNiHf

Образец и обработка	$M_н$, °C	$M^п$, °C	$M_к$, °C	$A_н$, °C	$A^п$, °C	$A_к$, °C	$A_н$-$A_к$, °C	$M_н$-$M_к$, °C
4,4 мас. % Hf	-54	28	-12	32	62	79	46	66
4,4 мас. % Hf +1000 °*С, 1 ч*	45	38	27	52	70	79	26	18
10,0 мас. % Hf	71	60	40	71	107	114	43	31
10,0 мас. % Hf + 1000 °*С, 1 ч*	78	70	53	99	117	121	22	25
14,8 мас. % Hf	71	55	35	76	110	123	47	36
14,8 мас. % Hf + 1000 °*С, 1 ч*	80	62	47	86	120	126	40	33

Результаты исследования МП показали, что увеличение содержания Hf в исходном литом состоянии приводит к повышению температуры конца обратного МП $A_к$ с 79 °С при содержании Hf 4,4, мас. % до 126 °С – при 14,8 мас. %. Интервал прямого превращения также смешается в сторону более высоких температур при увеличении содержания Hf. Гомогенизационный отжиг при 1000 °С в течение 1 часа приводит к заметному сужению интервалов прямого и обратного МП за счет повышения однородности структурного состояния. При этом заметного смещения температуры конца обратного МП не происходит.

3. Проведение термомеханической обработки исходных слитков сплавов системы TiNiHf

Деформацию слитков проводили методом горячей ротационной ковки (рис.3) при температуре 950 °С до 3,5 мм с относительной степенью деформации за обжатие 5-10 %. Более подробно температурно-деформационные режимы ротационной ковки на примере слитка СПФ Ti-Ni-Hf с содержанием Hf 4,4 масс. % приведены в таблице 5.

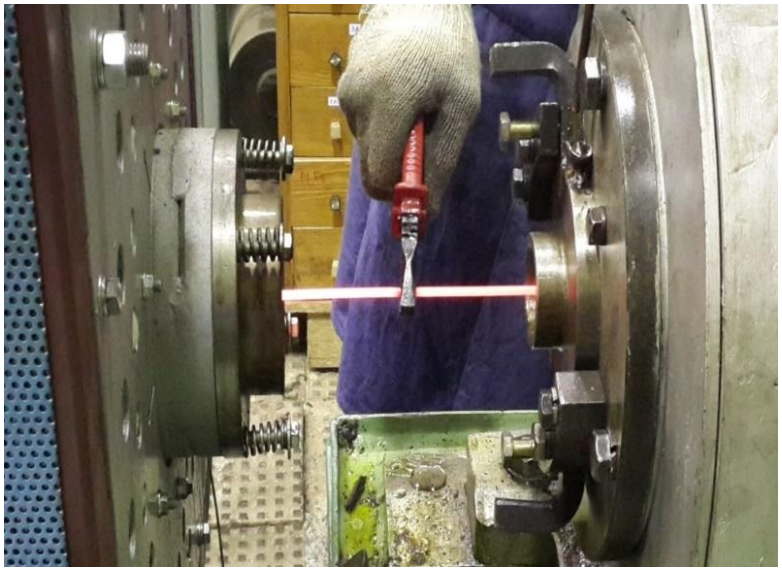


Рисунок 3 - Общий вид процесса проведения ротационной ковки

Из слитка с содержанием гафния 4,4, мас. % методом ротационный ковки был получен пруток диаметром 3,5 мм и длиной 870 мм (рисунок 4).

Рисунок 4 - Часть полученного прутка после ротационной ковки слитка СПФ Ti-Ni-Hf с 4,4 % Hf

Таблица 5 - Температурно-деформационные режимы ротационной ковки прутка СПФ Ti-Ni-Hf с 4,4 масс. % Hf

№ прохода	Температура, °С	Время нагрева, мин	Начальный диаметр/высота, мм	Степень деформации, %	Конечный диаметр, мм
1	950	15	16	1,3	15,8
2	950	5	15,8	0,6	15,7
3	950	5	15,7	0,6	15,6
4	950	5	15,6	1,3	15,4
5	950	5	15,4	1,3	15,2
6	950	5	15,2	0,7	15,1
7	950	5	15,1	2,6	14,7
8	950	5	14,7	1,4	14,5
9	950	5	14,5	3,4	14
10	950	5	14	2,9	13,6
11	950	5	13,6	2,9	13,2
12	950	5	13,2	4,5	12,6
13	950	5	12,6	4,8	12
14	950	5	12	6,7	11,2
15	950	7	11,2	12,1	10,5
16	950	7	10,5	9,3	10
17	950	7	10	9,8	9,5
18	950	7	9,5	8,2	9,1
19	950	7	9,1	2,2	9
20	950	7	9	12,9	8,4
21	950	7	8,4	13,8	7,8
22	950	7	7,8	14,8	7,2
23	950	5	7,2	5,5	7
24	950	5	7	8,4	6,7
25	950	5	6,7	11,6	6,3
26	950	5	6,3	9,3	6
27	950	5	6	9,7	5,7
28	950	5	5,7	13,5	5,3
29	950	5	5,3	11,0	5
30	950	3	5	7,8	4,8
31	950	3	4,8	23,4	4,2
32	950	3	4,2	26,5	3,6
33	950	3	3,6	5,5	3,5

Ковка слитков с повышенным содержанием гафния привела к разрушению заготовок на несколько частей после нескольких проходов (рис.5).

Рисунок 5 - Образец СПФ Ti-Ni-Hf с 10,0 % Hf после ротационной ковки

Данные результаты показали, что сплавы с содержанием гафния 10,0и 14,8 мас. % обладают недостаточной технологической пластичностью, что приводит к их преждевременному разрушению при обработке методом ротационной ковки и не позволяет получить качественную длинномерную заготовку.

4. Исследование механических и функциональных свойств готовых прутков сплава TiNiHf диаметром 3,5 мм.

Дальнейшее исследование влияния термомеханической обработки на эволюцию микроструктуры и комплекса механических и функциональных характеристик проводил только для прутка из сплава с содержанием Hf 4,4, мас. % диаметром 3,5 мм и длиной 870 мм, полученных методом горячей ротационной ковки (РК) Исследование других составов не проводили, поскольку, как было показано ранее, сплавы с содержанием Hf более 10 мас. % и пониженным содержанием Ni обладают недостаточной технологической пластичностью, что приводит к их преждевременному разрушению при обработке методом ротационной ковки и не позволяет получить качественную заготовку. Преждевременное разрушение слитков с повышенным содержанием Hf предположительно связано с уменьшением содержания Ni, и как следствие, с увеличением количества хрупкой фазы типа Ti_2Ni, образовывающейся в процессе выплавки исходных слитков.

Микроструктуру прутков из сплава с содержанием Hf 4,4, мас. % изучали с помощью оптического микроскопа *UNION*. После РК в образце формируется низкодефектная рекристаллизованная структура (рис. 6, а). Средний размер структурных элементов лежит в диапазоне 20-30 мкм. Также наблюдается некоторое количество фазы типа Ti_2Ni, образовавшейся непосредственно после выплавки. Последеформационный отжиг (ПДО) не приводит к заметному изменению структурного состояния сплава (рис. 6, б).

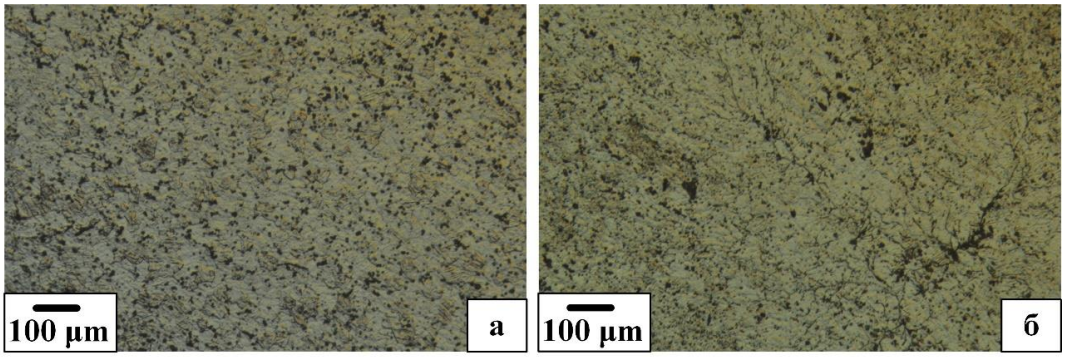


Рисунок 6 - Структура сплава TiNiHf с 4,4 мас. % Hf после РК до Ø3,5 мм (а) и ПДО при 550 °С, 2 ч (б).

Исследование температурного интервала прямого и обратного МП проводили методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler Toledo со скоростью изменения температуры 10 °С/мин в интервале от 0 до 200 °С. Результаты исследований в виде калориметрических кривых приведены на рисунке 7.

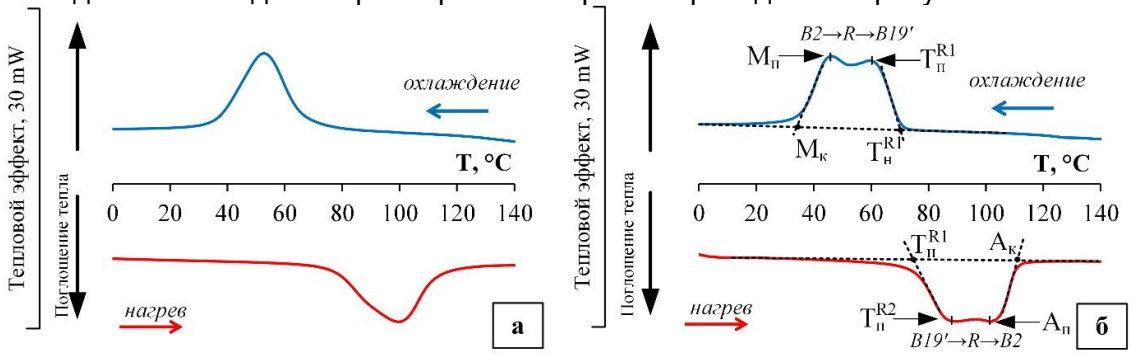


Рисунок 7 - Калориметрические кривые температур прямого и обратного МП прутков СПФ системы TiNiHf с 4,4 мас. % Hf диаметром 3,5 мм после РК (а) и после ПДО 550 °С, 2 ч (б)

На основании анализа полученных калориметрических кривых составлена сводная таблица 6 с характеристическими температурами прямых и обратных МП образцов системы TiNiHf.

Таблица 6 - Результаты ДСК образцов системы TiNiHf.

Образец	$T_н^{R1}$, °C	$T_п^{R1}$, °C	$T_к^{R1}$, °C	$M_н$, °C	$M^п$, °C	$M_к$, °C	$T_н^{R2}$, °C	$T_п^{R2}$, °C	$T_к^{R2}$, °C	$A_н$, °C	$A^п$, °C	$A_к$, °C	$A_н/T_н^{R1}-A_к$, °C	$M_н/T_н^{R2}-M_к$, °C
Ø3,5	-	-	-	67	54	36	-	-	-	76	99	113	37	31
Ø3,5 + 550°C, 2 ч	70	57	-	-	45	35	75	89	-	-	102	111	25	44

Результаты исследований показали, что РК приводит к заметному повышению температуры конца обратного МП $A_к$ по сравнению с литым состоянием с 79 до 113 °C. Применение ПДО приводит к изменению стадийности протекания прямого и обратного МП: после ПДО прямое и обратное МП протекают через промежуточную R-фазу, тогда как непосредственно после РК превращения протекают в одну стадию. Изменение стадийности протекания МП может быть связано с влиянием процессов статического старения, развивающихся при проведении отжига в данном температурном интервале, и как следствие увеличением дефектности структуры за счет выделения избыточной фазы типа Ti_3Ni_4 (H-фазы). При этом заметного изменения характеристических температур прямого и обратного МП после ПДО не происходит.

Измерения твердости проводили по Виккерсу при комнатной температуре с использованием твердомера *LECOM 400-A* под нагрузкой 1 Н. Механические свойства определяли при комнатной температуре с помощью испытаний на одноосное растяжение с использованием универсальной разрывной машины *INSTRON 3382* со скоростью деформации 2 мм/мин. По результатам испытаний определяли следующие механические характеристики: критическое напряжение переориентации мартенсита (фазовый предел текучести) $\sigma_ф$, дислокаций предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности $\sigma_в$, разницу между дислокационным и фазовым пределами текучести $\Delta\sigma$, относительное удлинение δ. Механические свойства прутков сплава TiNiHf с 4,4 мас.% Hf после РК и ПДО показаны в таблице 7. Типичные диаграммы растяжения показаны на рисунке 8.

Таблица 7 - Механические свойства прутков сплава TiNiHf с 4,4 мас.% Hf после РК и ПДО

Состояние	$\sigma_ф$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\Delta\sigma$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	HV
РК	214	800	586	1000	24	210
РК + ПДО при 550 °C, 2 ч	202	840	638	990	29	215

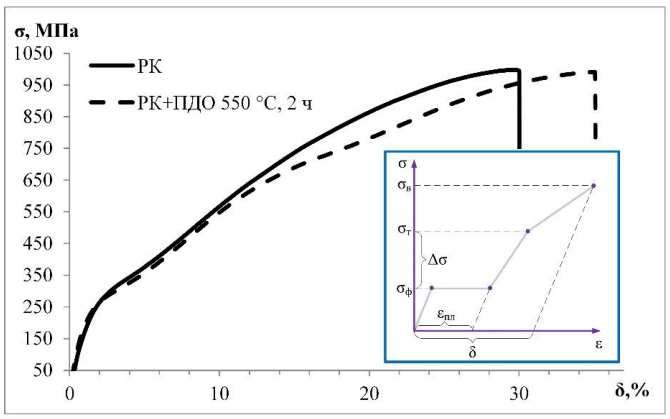


Рисунок 8 - Типичные диаграммы деформации прутков сплава TiNiHf с 4,4 мас.% Hf после РК и ПДО при 550 °C, 2 часа

Полученные результаты показали, что прутки плава TiNiHf с 4,4 мас.% Hf после РК обладают высокими прочностными характеристиками: $\sigma_{0,2}$ = 800 МПа, $\sigma_В$ = 1000 МПа после РК и $\sigma_{0,2}$ = 840 МПа, $\sigma_В$ = 990 МПа после ПДО при 550 ° С, 2 ч и, при это достаточно высокой пластичностью: δ = 24% после РК и 29% после ПДО. Результаты измерения твердости показали, что после РК значение твердости составляет 210 HV. Применение ПДО практически не меняет значения твердости.

Функциональные свойства, такие как полная обратимая деформация (ε_{rt}) и температурный интервал восстановления формы (ТИВФ), определяли термомеханическим методом при деформации по схеме изгиба. Деформацию предварительно вырезанных образцов размером 0,4*0,6*20 мм проводили при комнатной температуре вокруг оправок различного диаметра. Величину деформации определяли на основании следующего соотношения: ε = d / (D + d), где d – диаметр образца, D – диаметр оправки. Полную обратимую деформацию определяли при степени восстановления формы (СВФ) не менее 80%. После наведения деформации образцы нагревали в масле для реализации эффекта памяти формы и определения ε_{rt} и ТИВФ.

Результаты определения функциональных свойств представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Функциональные свойства прутков сплава TiNiHf с 4,4 мас.% Hf после РК и ПДО при 550 °С, 2 часа и ПДО при 1000 °С, 1 ч

Обработка	Наведенная деформация, %	Обратимая деформация, %	СВФ, %	$А_н$, °С	$А_к$, °С
РК	2,0	2,0	100	65	125
РК	6,0	5,0	83	100	155
РК + ПДО 550 °С, 2 ч	6,0	4,0	67	70	180
РК + ПДО 1000 °С, 1 ч	6,0	4,0	67	120	155

На основании представленных результатов можно сделать вывод, что температура конца обратного МП $А_к$ после РК составляет 125 °С. При наведении 6 % деформация происходит увеличении температуры $А_к$ до 155 °С. СВФ после 6 % деформации составляет 83 %, что соответствует значению обратимой деформации 5 %. ПДО при температуре 550 °С в течение 2 часов позволяет увеличить $А_к$ до 180 °С, при этом СВФ снижается до 67 %. ПДО при температуре 1000 °С в течение 1 ч не приводит к заметному изменению температуры $А_к$ по сравнению с горячекованым состоянием, при этом СВФ также снижается до 67 %.

Заключение

В ходе проведения работы установлена возможность получения слитков сплава системы TiNiHf и их последующей термомеханической обработки методом горячей ротационной ковки для получения прутков, обладающих высокими механическими характеристиками и требуемым интервалом восстановления формы. В результате применения термомеханической обработки методом горячей ротационной ковки из слитка с 4,4, мас. % Hf был получен пруток диаметром 3,5 мм и длиной 870 мм, обладающий высокими механическими (дислокационный предел текучести $\sigma_у$ = 800 МПа, передел прочности $\sigma_В$ = 1000 МПа, относительное удлинение δ = 24 %) и функциональными (максимальная полностью обратимая деформация ε_r = 5 %) характеристиками, наряду с требуемыми значениями температуры конца обратного мартенситного превращения $А_к$ = 125 °С в состоянии после ковки и 155 °С после применения последеформационного отжига при температуре 550 °С в течение 2 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. Materials & Design, 56, 1078-1113.

[2] Resnina N., Palani I.A., Belyaev S., Prabu S.M., Liulchak P., Karaseva U., Manikandan M., Jayachandran S., Bryukhanova V., Sahu Anshu, Bikbaev R. (2021). Structure, martensitic transformations and mechanical behaviour of NiTi shape memory alloy produced by wire arc additive manufacturing. Journal of Alloys and Compounds, 851, 156851.

[3] Resnina N., Rubanik V. (Eds.). (2015). Shape memory alloys: properties, technologies, opportunities. Pfaffikon: Trans Tech Publ., 640 p.

[4] Ryklina E., Korotitskiy A., Khmelevskaya I., Prokoshkin S., Polyakova K., Kolobova A., Soutorine M., Chernov A. (2017). Control of phase transformations and microstructure for optimum realization of one-way and two-way shape memory effects in removable surgical clips. Materials & Design, 136, 174-184.

[5] Sun Q, Matsui R, Takeda K and Pieczyska E (2017) Advances in Shape Memory Materials: In Commemoration of the Retirement of Prof. Hisaaki Tobushi. New York: Springer, 241 p.

[6] Karelin R.D., Khmelevskaya I.Y., Komarov V.S., Andreev V.A., Perkas M.M., Yusupov V.S., Prokoshkin S.D. (2021). Effect of quasi-continuous equal-channel angular pressing on structure and properties of Ti-Ni shape memory alloys. Journal of Materials Engineering and Performance, 30(4), 3096-3106.

[7] Komarov V., Khmelevskaya I., Karelin R., Prokoshkin S., Zaripova M., Isaenkova M., Korpala G., Kawalla R. (2019). Effect of biaxial cyclic severe deformation on structure and properties of Ti-Ni alloys. Journal of Alloys and Compounds, 797, 842-848.

[8] Komarov V., Khmelevskaya I., Karelin R., Kawalla R., Korpala G., Prahl U., Yusupov V., Prokoshkin S. (2021). Deformation Behavior, Structure, and Properties of an Aging Ti-Ni Shape Memory Alloy after Compression Deformation in a Wide Temperature Range. JOM, 73(2), 620-629.

[9] Khmelevskaya I.Y., Karelin R.D., Prokoshkin S.D., Isaenkova M.G., Perlovich Y.A., Fesenko V.A., Komarov V.S., Zaripova M.M. (2019). Features of nanostructure and functional properties formation in Ti-Ni shape memory alloys subjected to quasi-continuous equal channel angular pressing. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 503(1), 012024.

[10] Valiev R, Estrin Y, Horita Z, Langdon T, Zehetbauer M and Zhu Y (2006). Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. JOM, 58(4), 33-39.

[11] Sabirov I, Enikeev N, Murashkin M, Valiev R 2015 Bulk nanostructured materials with multifunctional properties (NY: Springer), 118 p.

[12] Khan M.I., Kim H.Y., Miyazaki S. (2015). A review of TiNiPdCu alloy system for high temperature shape memory applications. Shape Memory and Superelasticity, 1(2), 85-106.

[13] Tan C.L., Tian X.H., Ji G.J., Gui T.L., Cai W. (2008). Elastic property and electronic structure of TiNiPt high-temperature shape memory alloys. Solid state communications, 147(1-2), 8-10.

[14] Noebe R., Biles T., Padula S. Advanced structural materials: properties, design optimization, and applications, in: W. Soboyejo, T. Srivastan (Eds.), Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimization, and Applications', CRC Press, 2007, p. 145.

[15] Karakoc O., Atli K. C., Evirgen A., Pons J., Santamarta R., Benafan O., Noebe R.D., Karaman I. (2020). Effects of training on the thermomechanical behavior of NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys. Materials Science and Engineering: A, 794, 139857.

[16] Tong Y., Shuitcev A., Zheng Y. (2020). Recent development of TiNi-based shape memory alloys with high cycle stability and high transformation temperature. Advanced Engineering Materials, 22(4), 1900496.

[17] Young A.W., Wheeler R.W., Ley N.A., Benafan O., Young M.L. (2019). Microstructural and thermomechanical comparison of Ni-rich and Ni-lean NiTi-20 at.% Hf high temperature shape memory alloy wires. Shape Memory and Superelasticity, 5(4), 397-406.

[18] Belbasi M., Salehi M.T. (2014). Influence of chemical composition and melting process on hot rolling of NiTiHf shape memory alloy. Journal of materials engineering and performance, 23(7), 2368-2372

[19] Babacan N., Bilal M., Hayrettin C., Liu J., Benafan O., Karaman I. (2018). Effects of cold and warm rolling on the shape memory response of Ni50Ti30Hf20 high-temperature shape memory alloy. Acta Materialia, 157, 228-244.

[20] Kim J.H., Park C.H., Kim S.W., Hong J.K., Oh C.S., Jeon Y.M., Kim, K.M., Yeom J.T. (2014). Effects of microstructure and deformation conditions on the hot formability of Ni-Ti-Hf shape memory alloys. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 14(12), 9548-9553.

[21] Chang-Long T., Wei C., Xiao-Hua T. (2006). First-principles study on the effect of Hf content on martensitic transformation temperature of TiNiHf alloy. Chinese Physics, 15(11), 2718.

[22] Pushin V.G., Kuranova N.N., Pushin A.V., Uksusnikov A.N., Kourov N.I., Kuntsevich T.E. (2016). Structural and phase transformations, mechanical properties, and shape-memory effects in quasibinary Ni50Ti38Hf12 alloy obtained by quenching from the melt. The Physics of Metals and Metallography, 117(12), 1251-1260.

[23] Javadi M.M., Belbasi M., Salehi M.T., Afshar M.R. (2011). Effect of aging on the microstructure and shape memory effect of a hot-rolled NiTiHf alloy. Journal of materials engineering and performance, 20(4), 618-622.

[24] Karaca H.E., Saghaian S.M., Ded G., Tobe H., Basaran B., Maier H.J., Noebe R.D., Chumlyakov Y.I. (2013). Effects of nanoprecipitation on the shape memory and material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature shape memory alloy. Acta Materialia, 61(19), 7422-7431.

[25] Amin-Ahmadi B., Pauza J.G., Shamimi A., Duerig T.W., Noebe R.D., Stebner A.P. (2018). Coherency strains of H-phase precipitates and their influence on functional properties of nickel-titanium-hafnium shape memory alloys. Scripta Materialia, 147, 83-87.

[26] Amin-Ahmadi B., Gallmeyer T., Pauza J.G., Duerig T.W., Noebe R.D., Stebner A.P. (2018). Effect of a pre-aging treatment on the mechanical behaviors of Ni50. 3Ti49. 7−xHfx (x≤ 9 at.%) Shape memory alloys. Scripta Materialia, 147, 11-15.

[27] Tagiltsev A.I., Panchenko E.Y., Timofeeva E.E., Chumlyakov Y.I., Fatkullin I.D., Marchenko E.S., Karaman I. (2021). The effect of stress-induced martensite aging in tension and compression on B2–B19′ martensitic transformation in Ni50. 3Ti32. 2Hf17. 5 high-temperature shape memory alloy. Smart Materials and Structures, 30(2), 025039.

[28] Meng X.L., Cai W., Chen F., Zhao L.C. (2006). Effect of aging on martensitic transformation and microstructure in Ni-rich TiNiHf shape memory alloy. Scripta materialia, 54(9), 1599-1604.

[29] Kasimtsev A., Volodko S., Yudin S., Sviridova T., Cheverikin V. (2019). Synthesis of powder alloys based on the Ti-Ni-Hf system via a calcium hydride reduction process. Inorganic Materials, 55(5), 449-457.

[30] Volodko S., Yudin S., Cheverikin V., Kasimtsev A., Markova G., Sviridova T., Karpov B., Goncharov S., Alimov I. (2020). Structure and Properties of Ti28Ni50Hf22 Powder Alloy. Inorganic Materials: Applied Research, 11(5), 1165-1172.

Глава 18 МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИДОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Григорьева Т.Ф.[1], Киселева Т.Ю.[2], Талако Т.Л.[3]
[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия, grig@solid.nsc.ru
[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия, kiseleva.tyu@gmail.com
[3]Отделение Физико-Технических наук НАНБ, Минск, Беларусь, talako@presidium.bas-net.by

Введение

Алюминиды переходных металлов, таких как железо, никель, ниобий, кобальт, титан и другие, являются перспективными жаростойкими конструкционными материалами. Хорошо известно, что алюминиды никеля, вследствие низкой плотности, высоких температур плавления, высоких показателей жаропрочности, а также коррозионной стойкости, особенно в окислительных средах при высоких температурах, востребованы в различных отраслях промышленности. Потенциальными областями применения сплавов на основе системы никель — алюминий могут быть детали авиационных газотурбинных двигателей, высокотемпературный крепеж, узлы литейных инжекторных установок, насосов, штампов, оснастка для литья алюминия, подшипники, нагревательные элементы и др. [1-12]. Алюминиды железа могут использоваться для изготовления деталей, работающих в условиях абразивного износа при повышенных температурах и в агрессивных средах [13-16]. Существует достаточно много методов получения алюминидов [14]. В последние годы исследуется возможность получения интерметаллидов методом МА СВС [15, 16] и механическим сплавлением [17-42].

Прочность алюминидов уменьшается при температурах выше 600 °С, когда коррозионная стойкость сохраняется. Чтобы увеличить стойкость материала к высокотемпературной ползучести, используются керамические частицы в качестве упрочнителя. Однако когезионная прочность композитов на основе алюминидов ограничена низкой смачиваемостью большинства упрочняющих фаз интерметаллидами. Этой проблеме уделяется много внимания, и в качестве модифицирующих добавок в основном используют термодинамически устойчивые оксиды. Например, в работах [43-45] используют оксиды скандия, иттрия, лантана и других редкоземельных металлов.

Решение этой проблемы становится возможным, если в процессе механохимического синтеза алюминидов железа, никеля и других металлов одновременно формируется устойчивая керамическая фаза оксида алюминия. В этом случае, для механохимического синтеза становятся перспективными высокоэнергетические системы, среди которых наибольший тепловой эффект наблюдается для реакции восстановления оксидов металлов алюминием, в ходе которой в качестве основных фаз образуются алюминиды и оксид алюминия.

Характерной особенностью рассматриваемых систем является возможность реализации двух типов экзотермических реакций с отличающимися на порядок тепловыми эффектами: алюмотермических реакций восстановления оксидов (~540-840 кДж/моль) и низкоэнтальпийных реакций образования алюминидов (~50-140 кДж/моль), что обеспечивает возможность избирательного протекания алюмотермических реакций в процессе механической активации (МА). Невысокие адиабатические температуры горения, характерные для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) алюминидов железа, позволяют сохранить нанокристаллическую структуру материалов, сформированную на стадии МА [46].

Процесс механохимического восстановления оксидов более активными металлами изучен многими авторами [47-59].

Для систем Fe-Al-O при механической активации стехиометрической смеси Fe_3O_4 с алюминием реакция идет в режиме СВС [60]. В продуктах реакции содержатся сферические частицы α-$A1_2O_3$, следовательно, по крайней мере, в некоторых частях барабана достигается локальная температура выше температуры плавления Al_2O_3 (~2050 °C). По данным рентгенофазового анализа (РФА), непосредственно перед инициированием реакции в образце присутствуют только Fe_3O_4 и Al. Как и в большинстве механостимулированных реакций (МСР), инициированию реакции предшествует незначительное химическое взаимодействие. Были также исследованы образцы, взятые сразу же после окислительно-восстановительной реакции. Так как внутри барабана достигалась очень высокая температура, предполагалось образование только конечных продуктов, α-Fe и α-Al_2O_3. Однако в образце были найдены следы исходных реагентов и значительное количество герцинита $FeAl_2O_4$.

Аналогичные результаты были получены при восстановлении алюминием гематита Fe_2O_3 [61]. Стехиометрическая смесь порошков разбавлялась 25 вес.% Al_2O_3 для уменьшения температуры реакции. Механостимулированная реакция наблюдается только при очень интенсивной МА в мельнице SPEX при использовании восьми стальных шаров диаметром 8 мм и восьми таких же шаров диаметром 10 мм для активации 5 г порошка. В продуктах, проанализированных сразу же после окислительно-восстановительной реакции, содержался промежуточный сложный оксид $FeAl_2O_4$, часть алюминия была растворена в фазе ОЦК-Fe.

Как в первом, так и во втором случаях, в продуктах механохимического синтеза кроме термодинамически устойчивого оксида Al_2O_3, образуется сложный оксид — шпинель $FeAl_2O_4$. Поэтому целью этой части работы было изучение возможности снижения содержания шпинели в продуктах механохимического восстановления оксидов железа и никеля алюминием при образовании оксида алюминия и моноалюминидов железа FeAl и никеля NiAl в качестве основных фаз.

Материалы и методы исследований

В качестве исходных материалов использовали порошки оксида железа Fe_2O_3 (ТУ 6-09-5346-87), оксида никеля NiO (ТУ 6-09-4125-80) и металлического алюминия ПА-4. Механохимическое взаимодействие компонентов в стехиометрических смесях Fe_2O_3+2Al и 3NiO+2Al, рассчитанных на полное восстановление оксидов, а также в смесях с двух- и трехкратным превышением содержания алюминия над стехиометрическим, проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением. Объем барабана 250 $см^3$, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемой смеси 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Во избежание окисления все эксперименты проводили в атмосфере аргона.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре Tensor-27 в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$. Мёссбауэровские спектры регистрировали на лабораторном мёссбауэровском спектрометре MS1101Em с использованием радиоактивного источника ^{57}Co(Rh). Калибровку спектрометра осуществляли относительно стандарта α-Fe. Модельную расшифровку спектров проводили с помощью программы Univem. В расшифровке полученных спектральных данных использованы значения сверхтонких параметров спектров из работ по мёссбауэровским исследованиям систем Fe–Al [62-64] и оксидов железа [65].

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре D8 Advance, Bruker (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, позиционно-чувствительный детектор VÅNTEC1, шаг $\Delta 2\theta = 0.021°$). Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [66] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [67]. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы Celref [68]. Количественное содержание фаз определяли из полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [69] с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS [70].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Система Fe_2O_3 - Al

Стехиометрический состав Fe_2O_3+2Al

Реакция Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe является одной из самых экзотермичных среди металлотермических с участием оксида железа ($\Delta H \approx 752$ кДж/моль) [71].

ИК-спектроскопическое исследование продуктов механохимического синтеза показало, что после 30 с МА реакционной смеси стехиометрического состава в высокочастотной области валентных колебаний (ν) связи Fe−O наблюдается сдвиг полосы поглощения от 525 до 555 $см^{-1}$, обусловленный изменениями в структуре α−Fe_2O_3. Увеличение времени МА до 60 с ведёт к появлению в спектре чётких интенсивных полос, характерных для α−Al_2O_3, с двумя максимумами при 640 и 610 $см^{-1}$, относящимися к колебаниям ν Al−O октаэдра [AlO_6], и при 465 $см^{-1}$ − δ [AlO_6] [72]. Дальнейшая МА не изменяет ИК-спектра продукта МА.

Рентгеноструктурный анализ (рис. 1) показал, что МА смеси оксида железа и алюминия стехиометрического состава в течение 120 с приводит к восстановлению оксида железа алюминием и образованию в продуктах реакции около 21 мас.% шпинели $FeAl_2O_4$ (таблица 1).

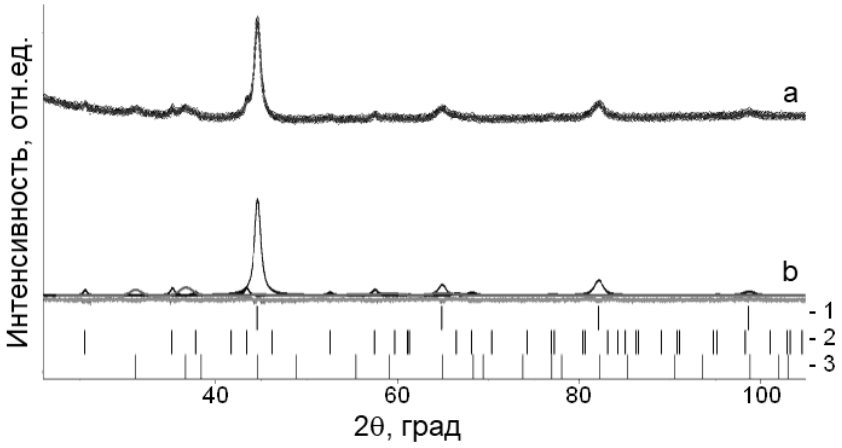


Рисунок 1 - Дифрактограммы смеси Fe_2O_3+2Al после МА в течение 120 с: эксперимент (а), разложение на компоненты методом Ритвельда (б).
1 - α−Fe, 2 - Al_2O_3, 3 - $FeAl_2O_4$

Таблица 1 - Фазовый состав смеси Fe_2O_3+2Al после МА в течение 120 с

Состав	Фаза	*a*, нм	*c*, нм	*V*, $нм^3$	Количество фазы, мас.%
Fe_2O_3+2Al	α−Fe	0.2874	−	0.0237	50.2
	Al_2O_3	0.4762	1.2987	0.2551	28.3
	$FeAl_2O_4$	0.8117	−	0.5349	21.5

Мёссбауэровские спектры после МА в течение 40 с фиксируют восстановленное железо (α-Fe) и небольшой остаток исходного оксида железа α-Fe_2O_3 (гематит), появляется подспектр с параметрами магнетита Fe_3O_4, дублетные подспектры от незначительного количества интерметаллидов системы Fe−Al (Fe_2Al_5, $FeAl_2$) и подспектр железо-алюминиевой шпинели, герцинита $Fe_xAl_{2-x}O_4$ [73] (значительное количество, сопоставимое со свободным α−Fe) (рис. 2, а, таблица 2). Увеличение времени МА до 120 с ведет к практически полному расходованию исходного оксида железа с формированием фазы твердого раствора алюминия в железе α−Fe(Al) и небольшому снижению содержания шпинели (рис. 2, б, таблица 2).

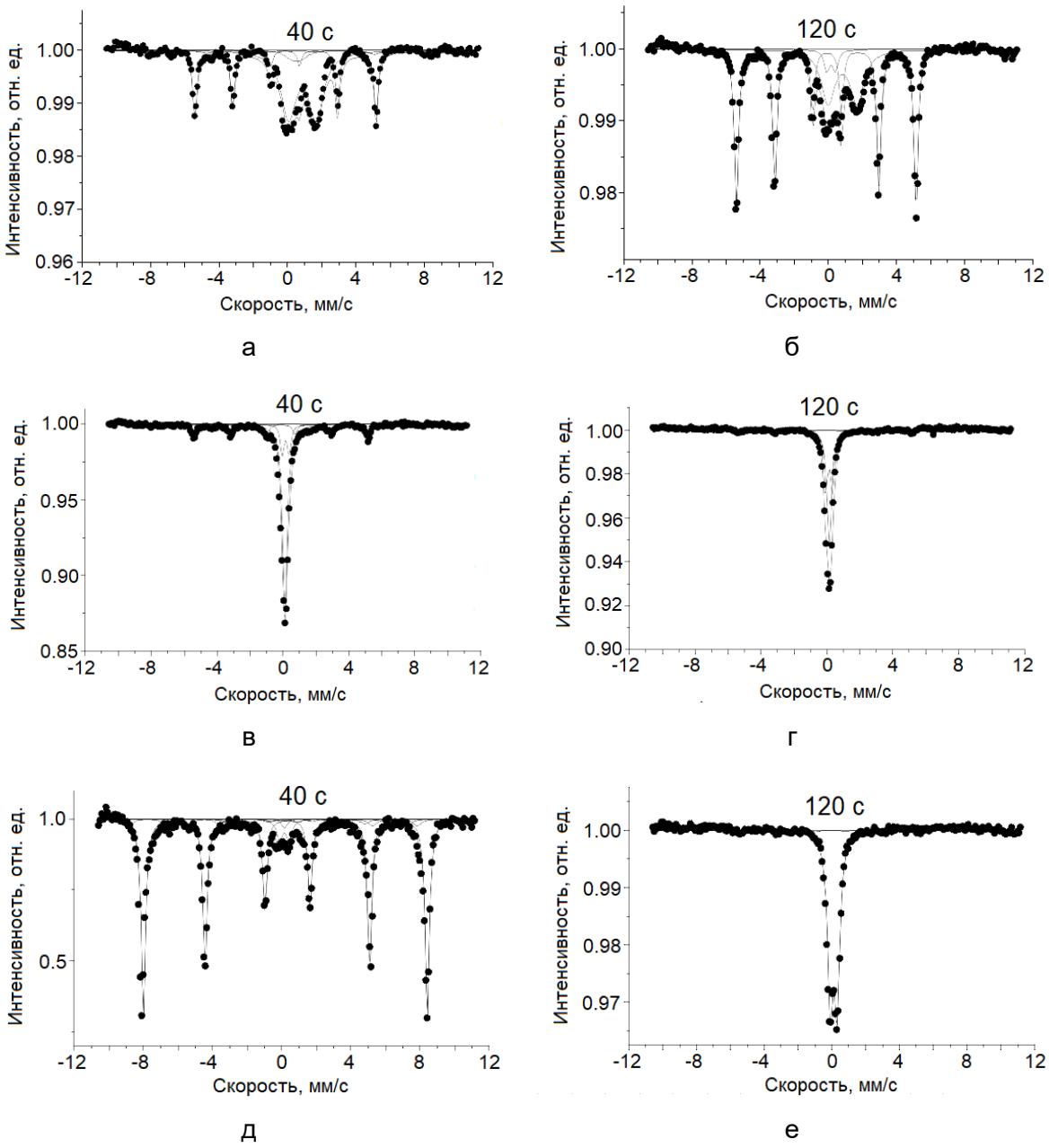


Рисунок 2 - Мёссбауэровские спектры смесей Fe_2O_3+2Al (а, б), Fe_2O_3+4Al (в, г) и Fe_2O_3+6Al (д, е) после МА в течение 40 с (а, в, д) и 120 с (б, г, е)

Составы Fe_2O_3+4Al и Fe_2O_3+6Al

По данным мёссбауэровской спектроскопии, при увеличении в исходной смеси содержания металла-восстановителя (алюминия) в 2 раза по сравнению со стехиометрическим, α−Fe_2O_3 почти весь расходуется уже за 40 с МА, как и в стехиометрической смеси (рис. 2, в, таблица 2). Бóльшая часть восстановленного железа взаимодействует с избыточным алюминием с формированием основной интерметаллической фазы FeAl и небольших количеств Fe_2Al_5 и $FeAl_2$. Часть α−Fe остаётся в виде свободного металла. Увеличение времени МА до 120 с приводит к накоплению фазы FeAl и появлению, кроме Fe_2Al_5 и $FeAl_2$, фазы твердого раствора алюминия в железе α−Fe(Al) (рис. 2, г, таблица 2).

Таблица 2 - Результаты фазового анализа методом мёссбауэровской спектроскопии продуктов МА смесей Fe_2O_3+2Al, Fe_2O_3+4Al и Fe_2O_3+6Al. ($H_{эфф}$ – эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe, δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, Г – экспериментальная ширина линии, *S* – площадь подспектра).

Образец	Время МА, с	$H_{эфф}$, (±2) кЭ	δ, (±0.02) мм/с	Δ, (±0.02) мм/с	Г, (±0.02) мм/с	*S*, (±1) %	Фазовый состав
Fe_2O_3+2Al	40	512	0.36	-0.18	0.32	5	α-Fe_2O_3
		494	0.33	0.62	0.32	3	Fe_3O_4
		460	0.64	0.01	0.32	4	Fe_3O_4
		330	-0.05	0.01	0.27	37	α-Fe
			0.85	1.79	0.77	45	$Fe_{2-x}Al_xO_4$
			0.16	0.96	0.45	4	Fe_2Al_5
			0.23		0.48	2	FeAl
	120	325	-0.08	0.01	0.28	65	α-Fe(Al)
			0.87	1.78	0.77	29	$Fe_{2-x}Al_xO_4$
			0.25	0.45	0.35	4	Fe_2Al_5
			0.20		0.40	2	FeAl
Fe_2O_3+4Al	40	512	0.36	-0.2	0.27	4	α-Fe_2O_3
		490	0.25	-0.35	0.27	3	Fe_3O_4
		460	0.46	0.02	0.29	3	Fe_3O_4
		329	0.0	-0.01	0.27	14	α-Fe
			0.16	0.41	0.30	19	$FeAl_2$
			0.27	0.44	0.29	4	Fe_2Al_5
			0.20		0.36	53	FeAl
	120	325	0.03	0.01	0.42	8	α-Fe(Al)
			0.15	0.40	0.30	19	$FeAl_2$
			0.24	0.49	0.27	4	Fe_2Al_5
			0.18		0.39	62	FeAl
Fe_2O_3+6Al	40	512	0.29	-0.18	0.30	72	α-Fe_2O_3
		490	0.28	-0.26	0.77	8	Fe_3O_4
		460	0.46	0.00	0.75	11	Fe_3O_4
			0.19	0.47	0.50	2	$FeAl_2$
			0.15	0.41	0.40	2	Fe_2Al_5
			0.23		0.50	5	FeAl
	120	515	0.24	-0.02	0.45	4	α-Fe_2O_3
			0.18	0.43	0.36	41	Fe_2Al_5
			0.23	0.44	0.38	55	$FeAl_2$

При трехкратном избытке алюминия в исходной смеси заметно уменьшается скорость механохимического восстановления. По данным мёссбауэровской

спектроскопии (рис. 2, д, таблица 2), в процессе МА такой смеси в течение 40 с на восстановление расходуется менее 30% α-Fe_2O_3, появляются Fe_3O_4 и небольшие количества интерметаллидов Fe_2Al_5, $FeAl_2$ и FeAl. После 120 с МА продукт представляет собой смесь интерметаллидов Fe_2Al_5 и $FeAl_2$ и незначительного количества α-Fe_2O_3 .

Система NiO - Al

Схожая задача стояла для системы NiO - Al: механохимически сформировать моноалюминид никеля, модифицированный оксидом алюминия.

Известно, что химическая реакция восстановления оксида никеля алюминием является высокоэкзотермической [71].

Нами было проведено исследование процесса механохимического взаимодействия в системе NiO + Al при стехиометрическом соотношении оксида никеля и алюминия, а также при двух- и трехкратном избытке алюминия.

Стехиометрический состав 3NiO + 2Al

ИК-спектроскопическое исследование продуктов механохимического восстановления оксида никеля алюминием по реакции 3NiO + 2Al = Al_2O_3 + 3Ni при стехиометрическом составе исходной смеси показало, что уже после 20 с МА в ИК-спектре наблюдаются изменения: вместо двух максимумов полосы валентных колебаний связи ν Ni-O в оксиде никеля 475 и 425 $см^{-1}$ остаётся только один – при 475 $см^{-1}$. Рентгенографические исследования на этом этапе МА не фиксируют никаких изменений фазового состава смеси, в активированной смеси присутствуют только NiO и Al (рис. 3, кривая 1). После 40 с МА вместо полосы валентных колебаний ν Ni-O появляется широкая интенсивная полоса с несколькими максимумами, которые могут быть отнесены как к α–Al_2O_3, так и к смеси с другими оксидными формами. Согласно данным РФА, за это время МА оксид никеля частично восстанавливается до металлического никеля кубической модификации, образуется сложный оксид $NiAl_{26}O_{40}$, α-Al_2O_3, часть оксида никеля остаётся непрореагировавшим.

После МА в течение 60 с основными компонентами реакционной смеси являются β-Ni, α-Al_2O_3, сложный оксид $NiAl_{26}O_{40}$ и часть непрореагировавшего NiO. При дальнейшей активации до 240 с исчезает фаза сложного оксида, в активированной смеси присутствуют β-Ni, α-Al_2O_3 и остаток непрореагировавшего NiO (рис. 3, кривые 3 и 4). Возможно, наличие остатка оксида никеля в конечном продукте связано с недостатком алюминия, который, вследствие его высокой пластичности, имеет свойство налипать на поверхности барабанов и шаров.

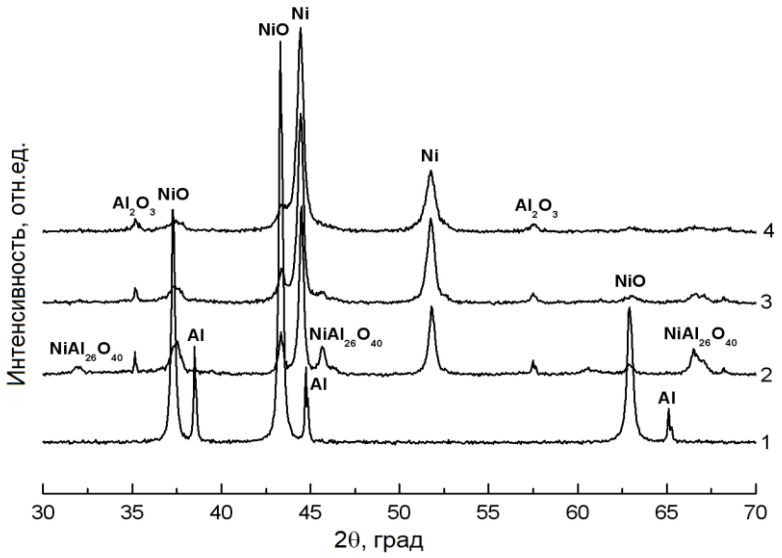


Рисунок 3 - Дифрактограммы смеси 3NiO + 2Al при МА в течение: 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 240 с (4)

Параметр решетки никеля при всех временах МА существенно не меняется и составляет 0.3529–0.3533 нм, а области когерентного рассеяния уменьшаются с 25 до 15 нм.

Составы 3NiO + 4Al и 3Ni + 6Al

При увеличении содержания алюминия в реакционной смеси 3NiO + 4Al, согласно данным ИК-спектроскопии, оксид никеля восстанавливается через 40 с, при этом формируется α-Al_2O_3. Последующая МА в течение 60-120 с не приводит к существенным изменениям в ИК-спектрах.

Дифракционные исследования свидетельствуют о восстановлении оксида никеля, а также об образовании интерметаллического соединения NiAl (рис. 4). Области когерентного рассеяния фазы NiAl составляют ~ 7 нм и с увеличением длительности МА не меняются.

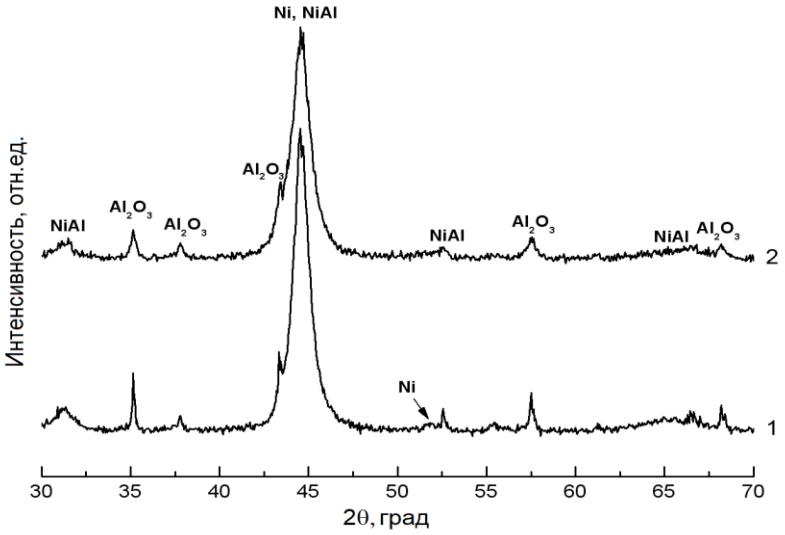


Рисунок 4 - Дифрактограммы смеси 3NiO + 4Al после МА в течение 60 (1) и 120 с (2)

Согласно дифракционным исследованиям, в реакционной смеси 3NiO + 6Al, уже через 20 с МА появляются следы α-Al_2O_3 (рис. 5), однако отражения NiO и Al на дифрактограммах сохраняются. После 40 с МА формируются фазы α-Al_2O_3 и Ni_2Al_3, которые сохраняются и при дальнейшей МА, размер областей когерентного рассеяния интерметаллида Ni_2Al_3 уменьшается с 17 до 13 и 12 нм при длительности МА 60, 120 и 180 с соответственно.

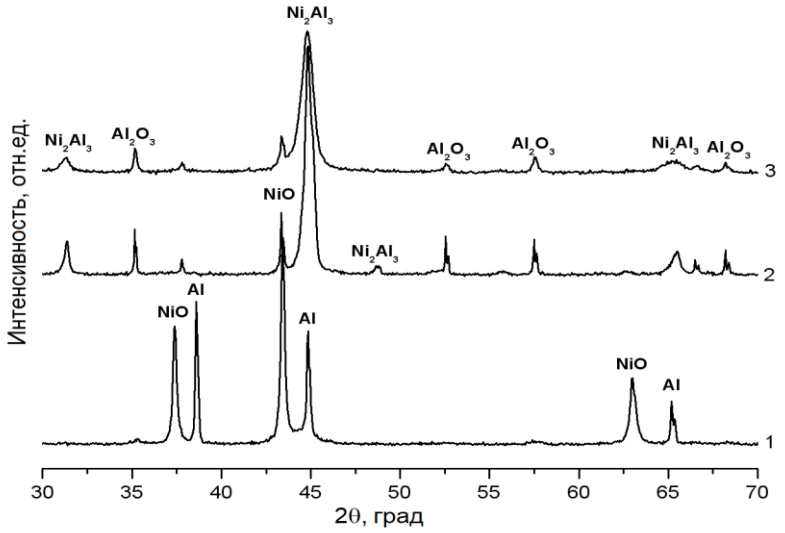


Рисунок 5 - Дифрактограммы смеси 3NiO + 6Al при МА в течение: 20 (1), 40 (2) и 180 с (3)

При механической активации смеси оксида никеля и алюминия стехиометрического состава образуется композит Ni/Al_2O_3, при двукратном избытке алюминия формируется механокомпозит $NiAl/Al_2O_3$, с трёхкратным избытком – механокомпозит Ni_2Al_3/Al_2O_3.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что избежать образования нежелательных промежуточных фаз сложных оксидов можно при проведении механостимулированных реакций восстановления оксидов железа и никеля двукратным избытком алюминия. В качестве основных фаз в этом случае формируются моноалюминиды железа и никеля, упрочненные частицами $\alpha-Al_2O_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № Т20Р-037) и РФФИ (проект № 20-53-00037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stoloff, N. Emerging applications of intermetallics / N. Stoloff, C. Liu, S. Deevi // Intermetallics. - 2000. - V. 8. - P. 1313–1320.

2. Morsi, K. Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials / K. Morsi // Materials Science and Engineering: A. - 2001. - V.299. - P. 1–15.

3. Deevi, S. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications / S. Deevi, V. Sikka // Intermetallics. - 1996. - V. 4. - P. 357–375.

4. Miura, S. Effects of aluminum concentration and compact thickness on reaction synthesis of $Ni_3AlNiAl$ alloys / S. Miura, C. Liu // Intermetallics. - 1994. - V. 2. -P. 297–313.

5. Chang tung-hun. Intersuchungen zum Diffusio-nssweißen einer Ni_3Al-Legierung / Chang tung-hun, Pan Yung-chuan // Schweiss. Und Schneid. – 1992. – № 10. – С. 554–559.

6. Senba, H. High Temperature Strength and Ductility of β/γ'/γ Multiphase Alloys in Ni-Al-Cr System / H. Senba, M. Igarashi // Mater. Transactions, JIM. - 1996. - V. 37, № 4. - P. 821-827.

7. Mishra, R.S. Tensile Superplasticity in a Nanocrystalline Nickel Aluminide / R.S. Mishra, R.Z. Valiev, S.X. McFadden, A.K. Mukherjee // Mater. Sci. Eng. A. - 1998. - V. 252. - P. 174-178.

8. Alaverdova, N.V. Atomic Distribution of Alloying Addition between Sublattices in the Intermetallic Compounds Ni_3Al and NiAl II: Microscopic calculations and X-ray diffraction analysis / N.V. Alaverdova, V.K. Portnoy, L.A. Kucherenko, A.V. Ruban, V.I. Bogdanov // J. Less Common Metals. 1988. V. 141. P. 191-200.

9. Поварова, К.Б. Физико-химические подходы к разработке сплавов на основе NiAl для высокотемпературной службы / К.Б. Поварова, А.А. Дроздов, Н.К. Казанская, А.Е. Морозов, А.В. Антонова // Металлы. - 2011. - №2. - С.48-62.

10. Поварова, К.Б. Порошковые сплавы NiAl. I. Получение порошков NiAl / К.Б. Поварова, О.А. Скачков, Н.К. Казанская, А.А. Дроздов, Ю.Ф. Терновой, О.В. Маторина, А.Е. Морозов // Металлы. - 2011. - №5. - С.68-78.

11. Скачков, О.А. Порошковые сплавы NiAl. II. Компактирование порошков NiAl, полученных разными методами / О.А. Скачков, К.Б. Поварова, А.А. Дроздов, А.Е. Морозов // Металлы. - 2012. - №3. - С. 88-92.

12. Povarova, K.B. Preparation, structure and properties of Ni_3Al and NiAl light powder alloys for aerospace / K.B. Povarova, O.A. Skachkov // 2006 POWDER METALLURGY World Congress and Exhibition (September 24-28, 2006/Bexco, Busun, Korea). - Switzerland, UK, USA: Publi. Ltd. 2007. V.1. P.1585-1588. - (Material Science Forum).

13. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов: справочное руководство / А.И. Беляев [и др.]. – М.: Металлургия, 1971. – 352 с.

14. Синельникова, В.С. Алюминиды / В.С. Синельникова, В.А. Подергин, В.Н. Речкин - Киев: Наукова Думка, 1965. - 242 с.

15. Лецко А.И. Получение порошка на основе алюминидов железа методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для нанесения газотермических покрытий, стойких к износу и воздействию

высокотемпературной коррозии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.06. Минск, 2008.

16. Dyer, T. The synthesis of nickel aluminides by multilayer self-propagating combustion / T. Dyer, Z. Munir // Metallurgical and Materials Transactions B. - 1995. - V. 26. - P.603–610.

17. Angelo, L.D´ Comparative study for the formation of the NiAl, TiAl, FeAl intermetallic compounds by mechanical alloying / L.D´ Angelo, J. Ochoa, G. Gonzalez // Journal of Metastable and Nanocryst. Mater. - 2004. - Vs. 20-21. - P. 231-236.

18. Samanta, A. Phase evolution in Al–Ni–(Ti, Nb, Zr) powder blends by mechanical alloying / A. Samanta, I. Manna, and P. Chattopadhyay // Materials Science and Engineering, A. - 2007. - V. 464. - P. 306–314.

19. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Progress in materials science. - 2001. - V. 46. - P. 1–184.

20. Naeem, Haider T. Synthesis of Al–Ni Intermetallic Compounds by Mechanical Alloying / Haider T. Naeem, Kahtan S. Mohammad, Azmi Rahmat // Metallurgist. - 2014. - V. 58. - P. 615–621.

21. Portnoi, V.K. Mechanochemical Synthesis of Mo-Doped Nickel Aluminides / V.K. Portnoi, A.M. Blinov, I.A. Tomilin, T. Kulik // Inorg. Mater. - 2002. - V. 38, No. 9. - P. 900–904.

22. Blinov, A.M. Formation of Ni-Al and Ni-Al-X Phases by Mechanical Alloying / A.M. Blinov, V.K. Portnoy, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin // J. Metastable Nanocryst. Mater. - 2004. - Vs. 20–21. - P. 151–156.

23. Goman'kov, V.I. Neutron Diffraction Analysis of Alloying Atom Site Occupation in Ni_3Al-Based Compounds / V.I. Goman'kov, S.M. Tret'yakova, L.E. Fykin, V.A. Chevychelov // Russ. Metall. - 2001. - No. 4. - P. 414–418.

24. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling // C. Suryanarayana - New York: Marcel Dekker Inc., NY, 2004.

25. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова, Н.З. Ляхов. Новосибирск: Параллель, 2008.

26. Yelsukov, E.P. Mechanical alloying in binary Fe-M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) system / E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev // J. Mater. Sci. - 2004. - V. 39. - P. 5071-5079.

27. Fadeeva, V.I. Metastable phases in mechanically alloyed Fe-Al system / V.I. Fadeeva, A.V. Leonov, L.N. Khodina // Mater. Sci. Forum. - 1995. - Vs. 179-181. - P. 397-402.

28. Enzo, S. Structural evolution of Al66Fe34 and Al75Fe25 powders prepared by mechanical alloying / S.Enzo, R. Frattini, G. Mulas, F. Delogu // Mater. Sci. Forum. - 1998. - Vs. 269-272. - P. 391-396.

29. Shingu, P.H. Amorphous and nanometer order grained structures of Al-Fe and Ag-Fe alloys formed by mechanical alloying / P.H. Shingu, B. Huang, J. Kuyama et al. // In book: New materials by mechanical alloying (Ed. By E. Artz and L. Schultz). Oberursel. DGM Informationsgesclschaft, 1989. P. 319-326.

30. Jartych, E. Mossbauer and X-ray diffraction studies of mechanically alloyed Fe-Al / E. Jartych, J.K. Zurawicz, D. Oleszak et al. // Hyperfine Interact. - 1996. - V. 99. - P. 389-399.

31. Oleszak, D. Amorphous Fe-Al alloys obtained by mechanical alloying / D. Oleszak, P.H. Shingu // Mater. Sci. Forum. - 1997. - Vs. 235-238. - P. 91-96.

32. Dong, Y. Structural investigation of a mechanically alloyed Al-Fe system / Y. Dong, W Wang., L. Liu et al. // Mater. Sci. Eng. A. - 1991. - V. 134. - P. 867-871.

33. Wang, G. Investigation of Al100xFex amorphous powders prepared by ball milling / G. Wang, D. Zhang, W. Wang, Y. Dong // J. Magn. Magn. Mater. - 1991. - V. 97. - P. 73-78.

34. Sheng, H.W. Lattice instability in the solid-state amorphization of Fe(Al) solid solutions by mechanical alloying / H.W. Sheng, Y.H. Zhao, Z.Q. Hu, K. Lu // Phys. Rev. B. - 1997. - V. 56, № 5. - P. 2302-2305.

35. Cardellini, F. Microstructural evolution of Al-Fe powder mixtures during high-energy ball milling / F. Cardellini, V. Contini, R. Gupta et al. // J. Mater. Sci. - 1998. - V. 33. - P. 2519-2527.

36. Третьяков, К.В. Взаимодействие в системе Fe-Al при механохимическом синтезе / К.В. Третьяков, А.В. Леонов, В.К. Портной, С.А. Федотов // Неорганические материалы. - 2010. - Т. 46, № 9. - С. 1041-1051.

37. Mukhopadhyay, D.K. Structural evolution in mechanically alloyed Al-Fe powders / D.K. Mukhopadhyay, C. Suryanarayana, F.H. Froes // Metall. Mat. Trans. - 1995. - V. 26A. - P. 1939-1946.

38. Yelsukov, E.P. Mössbauer study of magnetic properties formation in disordered Fe-Al alloys / E.P. Yelsukov, E.V. Voronina, V.A. Barinov // J. Magn. Magn. Mater. - 1992. - V. 115. - P. 271-280.

39. Eelman, D.A. An investigation of mechanically alloyed Fe-Al / D.A. Eelman, J.R. Dahn, G.R. Mackay, R.A. Dunlap // J. Alloys Compds. - 1998. - V. 266. - P. 234-240.

40. Fadeeva, V.I. Formation of Al-Fe supersaturated solid solution by mechanical alloying / V.I. Fadeeva, A.V. Leonov // Mater. Sci. Forum. - - 1992. - V. 89-90. - P. 481-488.

41. Taylor, A. Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminium / A.Taylor, P.M. Jones // J. Phys. Chem. Solids. - 1958. - V. 6. - P. 16-37.

42. Yelsukov, E.P. Comparative analysis of mechanisms and kinetics of mechanical alloying in Fe-Al and Fe-Si systems / E.P. Yelsukov, A.L. Ulyanov, G.A. Dorofeev // Acta Mater. - 2004. - V. 52. - P. 4251-4257.

43. Поварова, К.Б. Изучение влияния способа введения Y_2O_3 в порошковые сплавы на основе NiAl на структуру сплавов. I. Перемешивание в шаровой мельнице / К.Б. Поварова, Т.Н. Вершинина, О.А. Скачков, А.А. Дроздов, А.Е. Морозов, С.В. Пожаров // Металлы. - 2012. - № 5. - С. 60-65.

44. Скачков, О.А. Изучение влияния способа введения Y_2O_3 в порошковые сплавы на основе NiAl на структуру сплавов. II. Механоактивация / О.А. Скачков, К.Б. Поварова, А.А. Дроздов, А.Е. Морозов, С.В. Пожаров // Металлы. - 2012. - № 5. - С. 66-70.

45. Skachkhov, O.A. Effect of the preparation methods of NiAl powders on the structure and properties of NiAl alloys and NiAl-Y_2O_3 composites / O.A. Skachkhov, K.B. Povarova, A.A. Drozdov, O.N. Makarevich, A.E. Morozov // Proc. PM2010 World Congress (Florence 10-14.10.2010). - Fortezza da Basso Centre. - 2010. - V. 5. - P. 344-351.

46. Talako, T.L. Mechanoactivated SHS of FeAl-based nanocomposite powders / T.L. Talako, T.F. Grigor'eva, A.I. Letsko, A.P. Barinova, P.A. Vitiaz, N.Z. Lyakhov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2009. - V. 18. -P. 125–132.

47. Schaffer, G.B. Combustion synthesis by mechanical alloying / G.B. Schaffer, P.G. McCormic // Scripta Met. - 1989. - V.23, № 6. - P. 835-838.

48. Mulas, G. Metal-metal oxides prepared by MSR and SHS techniques / G. Mulas, M. Monagheddu, S. Doppiu, G. Cocco, F. Maglia, U. Anselmi Tamburini // Solid State Ionics. - 2001. - Vs. 141–142. - P. 649–656.

49. Mukopadhyay, D.K. Ball-milling, a novel extraction process for production of W from WO_3 using magnesium as reductant / D.K. Mukopadhyay, K.A. Prisbrey, C. Suryanarayana, F.H. Froyes // In: A. Bose, R.J. Dowding (Eds.) *Tungsten and Refractory Metals 3.* New York: Metal Powder Industries Federation, 1996. - P. 239–346.

50. Torosyan, A.R. Quantitative comparison of the efficiency of mechanochemical reactors / A.R. Torosyan, L. Takacs // Journal of Materials Science. - 2004. -V. 39. - P. 5491–5498.

51. Matteazzi, P. Synthesis of nanocrystalline alumina-metal composites by room-temperature ball-milling of metal oxides and aluminium / P. Matteazzi, G. LeCaër // Journal of American Ceramic Society. - 1992a. - V. 75. - P. 2749–2755.

52. Болдырев, В.В. Механохимия твердых неорганических веществ / В.В. Болдырев, Е.Г. Аввакумов // Успехи химии. - 1971. - Т. 40. - С. 1835–1856.

53. Аввакумов, Е.Г. Механическая активация твердофазных реакций. 4. Твердофазное восстановление касситерита / Е.Г. Аввакумов, В.Е. Дьякова, Л.И. Стругова // Известия СО АН СССР, сер. хим. наук. - 1974. - Т. 2. - С. 26–29.

54. Nasu, T. Solid state reduction of iron oxide by ball milling / T. Nasu, K. Tokumitsu, K. Miazawa, A.L. Greer, K. Suzuki // Materials Science Forum. - 1999. - Vs. 312–314. - P. 185–190.

55. Basset, D. Kinetic effects in mechanically activated solid-state reduction of hematite / D. Basset, P. Matteazzi, F. Miani // Hyperfine Interactions. - 1994. - V. 94. - P. 2235–2238.

56. Matteazzi, P. Reduction of haematite with carbon by room temperature ball milling / P. Matteazzi, G. LeCaër // Materials Science and Engineering A. - 1991. - V. 149. - P. 135–142.

57. McCormick, P.G. Application of mechanical alloying to chemical refining / P.G. McCormick // Materials Transactions JIM. - 1995. - V. 36. - P. 161–169.

58. Pardavi-Horvath, M. Iron-alumina composites prepared by ball milling / M. Pardavi-Horvath, L. Takacs // IEEE Transactions on Magnetics. - 1992. - V. 28. - P. 3186–3188.

59. Takacs, L. Magnetic properties of nanocomposites prepared by mechanical alloying / L. Takacs, M Pardavi-Horvath // In: R.D. Shull, J.M. Sanchez (Eds.) Nanophases and Nanocrystalline Structures. Warendale: TMS, 1994. - P. 135–144.

60. Takacs, L. Reduction of magnetite by aluminum: a displacement reaction induced by mechanical alloying / L. Takacs // Mater. Lett. - 1992. - V. 13. - P. 119-124.

61. Concas, G. An X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy Study of the Reaction between Hematite and Aluminium Activated by Ball Milling / G. Concas, A. Corrias, E. Manca, G. Morongiu, G. Paschina, G. Spano // Z. Naturforsch, A. - 1998. - V. 53, № 5. - P.239-244.

62. Checchetto, R. Structural evolution of Fe–Al multilayer thin films for different annealing temperatures / R. Checchetto, C. Tosello, A. Miotello, G. Principi // J. Phys.: Condens. Matter. - 2001. - V. 13, № 5. - P. 811–821.

63. Cardellini, F. Microstructural evolution of Al–Fe powder mixtures during high-energy ball milling / F. Cardellini, V. Contini, R. Gupta, G. Mazzone, A. Montone, A. Perin, G. Principi // J. Mater. Sci. - 1998. - V. 33, № 10. - P. 2519–2527.

64. Kiseleva, T.Yu. Structural Study of Fe–Al Nanomaterial Produced by Mechanical Activation and Self-Propagating High-Temperature Synthesis / T.Yu. Kiseleva, T.F. Grigor'eva, D.V. Gostev, V.B. Potapkin, A.N. Falkova, A.A. Novakova // Moscow University Physics Bulletin. - 2008. - V. 63, № 1. - P. 55–60.

65. Cornell, R.M. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses / R.M. Cornell, U. Schwertmann - John Wiley & Sons, 2006. - 703 p.

66. DIFFRAC^{plus}: EVA. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.

67. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD Release 2015.

68. Laugier, J. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments / J. Laugier, B. Bochu. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys., 2003.

69. Rietveld, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H.M. Rietveld // J. Appl. Crystallogr. - 1969. - V. 2. - P. 65–71.

70. DIFFRAC^{plus}: TOPAS. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.

71. Подёргин, В.А. Металлотермические системы / В.А. Подёргин - М.: Металлургия, 1992. - 272 с.

72. Tarte, P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra / P. Tarte // Spectrochimica Acta, Part A. - 1967. - V. 23, № 7. - P. 2127-2143.

73. Andreozzi, G.B. ^{57}Fe Mössbauer and electronic spectroscopy study on a new synthetic hercynite-based pigment / G.B. Andreozzi, G. Baldi, G.P. Berbardini, F. Di Benedetto, M. Romanelli // J. of the European Ceramic Society. - 2004. - V. 24, № 5. - P. 821-824.

Глава 19 МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ Cu – Sn – Al И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Григорьева Т.Ф.[1], Ковалева С.А.[2], Девяткина Е.Т.[1], Квашнин В.И.[3]
[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия,
grig@solid.nsc.ru
[2]Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
Минск, Беларусь,
svetakov2021@gmail.com
[3]Институт гидродинамики им. М.А.Лаврентьева СО РАН,
Новосибирск, Россия,
slava.kvashnin@mail.ru

Введение

Современное машиностроительное производство зависит от срока службы отдельных деталей нагруженных узлов трения (подшипники, втулки, вкладыши и др.), потеря работоспособности которых в процессе эксплуатации в большинстве случаев связана с изнашиванием их составных элементов.

Металлические антифрикционные материалы с мягкой основой и твердыми включениями являются наиболее востребованными в машиностроении благодаря высоким износостойкости и теплопроводности и низкому коэффициенту трения. Бронзы обладают хорошими антифрикционными свойствами и коррозионной стойкостью, однако они имеют низкую твердость и прочность, что приводит к необходимости разработки модифицирующих и упрочняющих добавок.

Наиболее широко в производстве применяются литейные марки оловянных бронз, содержащие до 11% олова [1]. Для антифрикционных свойств оптимальной структурой считается пластичная матрица α-твердого раствора олова в меди с твердыми включениями, морфология, размер и дисперсность которых оказывают существенное влияние на механические и триботехнические свойства бронз.

В последнее время возрос интерес к модифицированию сплавов добавками наноразмерных частиц. Уменьшение размеров дисперсных включений до нанометрического уровня приводит к усилению межфазного взаимодействия между компонентами и матрицей и измельчению структуры сплава, что обуславливает более высокие показатели механических свойств [2, 3].

Применение интерметаллидов, обусловленное разнообразием их химического состава и физико-механических свойств, представляет интерес и с точки зрения упрочнения и повышения износостойкости сплавов [4, 5]. Физикомеханические свойства сплава улучшаются вследствие малого рассогласования кристаллических решеток сплава и интерметаллидных фаз.

Наиболее эффективным методом получения интерметаллических соединений в металлической матрице является механохимический синтез. Реализуемые условия ударно-сдвиговых воздействий приводят к интенсификации различных физических процессов в материалах, что способствует как изменению структурного состояния компонентов, так и протеканию химических реакций на границе раздела их фаз, что позволяет не только диспергировать исходные вещества, но и создавать наноструктурированные композиты на основе матричного металла и интерметаллических соединений, причем матричный металл участвует в образовани интерметаллических соединений.

Активно развиваемый в последние годы механохимический подход позволяет получать сплавы, композиты с интерметаллическими соединениями, пересыщенные твердые растворы. Формирование метастабильных нанокристаллических фаз с неравновесной структурой границ зерен определяется особенностями протекания механохимического взаимодействия компонентов и при последующей консолидации порошков может способствовать повышению гомогенности структуры с образованием

дисперсных упрочняющих частиц, что обеспечивает повышение прочностных свойств материала. Фазовый состав механохимически формируемых прекурсоров определяется режимами механической активации.

Среди различных методов консолидации порошковых материалов электроконтактное спекание относится к ряду высокоэффективных, интенсивно развиваемых в настоящее время. Достоинствами данной технологии являются: высокая экономичность, возможность реализации без создания защитной атмосферы, экологическая чистота. Большим преимуществом электроконтактного спекания является совмещение в одной операции формования и спекания, что дает значительное сокращение как временных, так и энергетических затрат.

В работе изучалось влияние условий высокоэнергетической механической активации (МА) смеси Cu–12% Sn на фазовый состав синтезируемой оловянной бронзы и модифицирование ее интерметаллидом Cu_9Al_4, а также физико-механические и триботехнические свойства материала, получаемого методом электроконтактного спекания.

Материалы и методы исследований

В работе использовали порошки меди марки ПМС-1 и олова марки ПОЭ с размерами частиц ~40 мкм, а также порошок механохимически синтезированного наноструктурированного монофазного интерметаллида Cu_9Al_4 с размерами кристаллитов ~3 нм, бимодальным распределением частиц по размерам в диапазонах 0.2–0.4 и 2–4 мкм и низким уровнем микронапряжений (~0.03%) [6].

Механическую активацию (МА) смеси порошков меди и олова в массовом соотношении 88% и 12%, соответственно, проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением (внутренний объем стального барабана 250 $см^3$, диаметр стальных шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов ~1000 об/мин вокруг общей оси) [7]. Длительность обработки порошковых смесей составила 2 мин.

Модифицирование механосинтезированной бронзы Cu-12 мас.% Sn добавлением 10 и 20 мас.% Cu_9Al_4 проводили в тех же условиях, длительность механической обработки смесей — от 40 с до 8 мин.

Во избежание окисления металлов все эксперименты проводили в среде аргона.

Консолидацию порошков проводили методом спекания под давлением в графитовых тиглях размером Ø10×8мм, включающем предварительное холодное прессование при давлении 30 МПа, с последующим нагревом до температуры 950 °С и выдержкой 30 мин с последующим охлаждением на воздухе.

Структурно-фазовое состояние образцов после МА и спекания изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (CuK_α-излучение, позиционно-чувствительный детектор VÅNTEC-1, шаг $\Delta 2\theta = 0.021°$). Фазовый состав и кристаллическую структуру продуктов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [8] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [9]. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы Celref [10]. Количественный фазовый анализ проводили по результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [11] с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS [12]. Микроструктурные характеристики (размер кристаллитов *L* и микронапряжения ε) оценивали с использованием “дубль-Фойгт” (doubleVoigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от *L* использовали функцию Лоренца, от ε – функцию Гаусса.

Морфологию синтезированных порошковых сплавов и композитов и микроструктуру спеченных материалов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах Hitachi-Tabletop TM-1000 и Carl Zeiss LEO 420. Для съемки изображений использовали детекторы вторичных и обратно рассеянных электронов.

Триботехнические испытания образцов цилиндрической формы размером Ø10×8 мм проводили в условиях сухого трения на автоматизированном трибометре

АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного перемещения призматического образца по контртелу со скоростью 0.1 м/с и при номинальном контактном давлении 1.5 МПа [13]. В качестве контртела использовали пластину, изготовленную из закаленной углеродистой стали 60Г с твердостью *HV* = 7840 МПа. В качестве триботехнических характеристик, подлежащих оценке в процессе испытаний, выбраны массовый износ и коэффициент трения. Интенсивность изнашивания I_q определяли на стадии установившегося изнашивания как отношение потери массы к пути трения. Измерение микротвердости *HV* по Виккерсу проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1.96 Н (ГОСТ 9450-76).

Результаты экспериментов и их обсуждение

В качестве материала бронзы с мягкой матрицей для последующего модифицирования интерметаллидом механохимически синтезирован прекурсор с содержанием олова 12 мас.% (Cu+12 мас.% Sn). Рентгеноструктурный анализ такого порошка, полученного при механической активации в планетарной шаровой мельнице смеси меди и олова в течение 2 мин, показал наличие фаз остаточной меди, твердых растворов и интерметаллидов системы Cu-Sn (рис. 1, табл. 1).

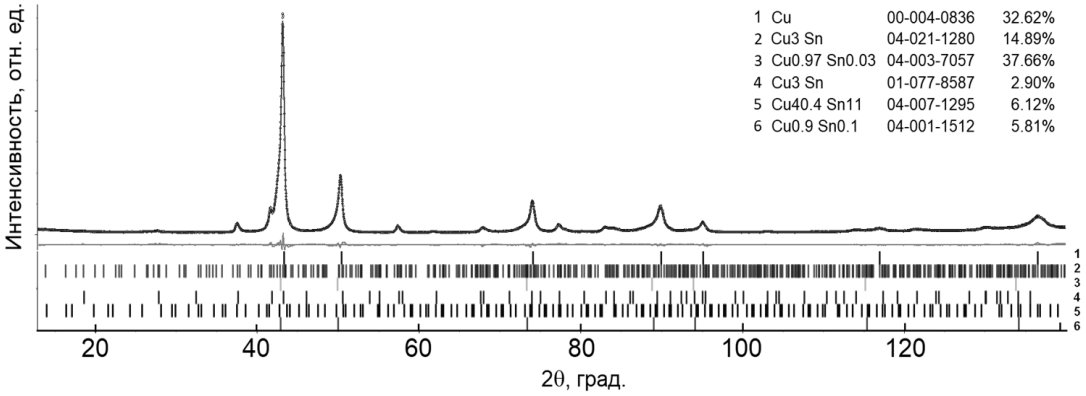
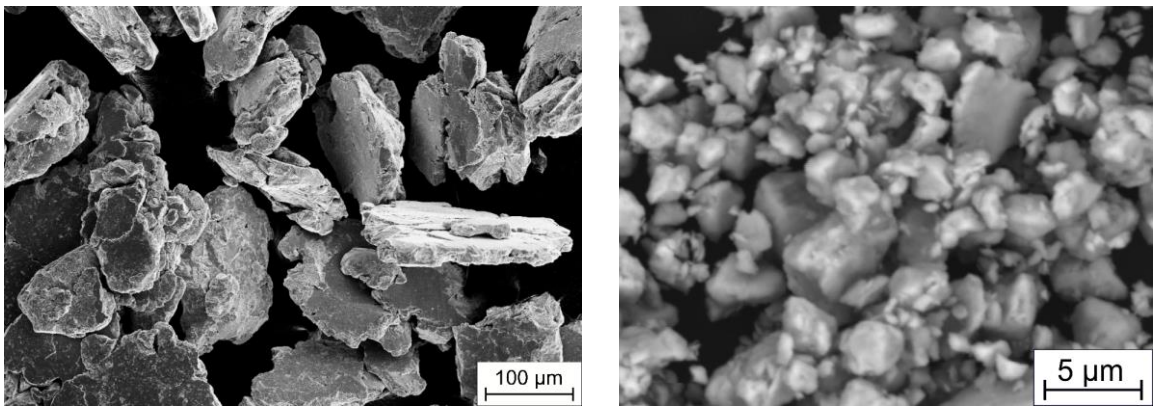


Рисунок 1 - Дифрактограмма смеси Cu+12 мас.% Sn после МА в течение 2 мин

Таблица 1 - Рентгеноструктурные параметры смеси Cu+12 мас.% Sn после МА в течение 2 мин

	Фазовый состав	Параметры кристаллической решетки			Концентрация, мас.%
		a, Å	*b,* Å	*c,* Å	
1	Cu	3.616	3.616	3.616	32.62
2	Cu_3Sn	5.470	38.303	4.323	14.89
3	$Cu_{0.97}Sn_{0.03}$	3.651			37.66
4	Cu_3Sn	5.511		4.319	2.90
5	$Cu_{40.4}Sn_{11}$	17.926			6.12
6	$Cu_{0.9}Sn_{0.1}$	3.646			5.81

По данным РЭМ в смеси Cu+12 мас.% Sn после механической активации в течение 2 мин формируется слоистая композиционная структура с размерами частиц обладающая, частицы которой обладают пластинчатой морфологией 100-150 мкм (рис. 2а).



а б

Рисунок 2 - РЭМ изображения частиц продукта механохимического синтеза
(а) в системе Cu-12 мас.% Sn после МА в течение 2 мин;
(б) в системе Cu-20 мас.% Al, после МА в течение 20 мин [6]

Модифицирующая добавка - механохимически синтезированный интерметаллид Cu_9Al_4, полученный в порошковой смеси Cu+20 мас.% Al - имеет мелкозернистую структуру с бимодальным распределением частиц в диапазонах по размерам 0.2–0.4 и 2–4 мкм и является наноструктурированным с размерами кристаллитов ~3 нм (Рис. 2б).

Модифицирование механосинтезированной бронзы Cu-12 мас.% Sn (МА 2 мин) с 10 и 20 мас.% Cu_9Al_4 проведено механической активацией в течение 40 с — 8 мин.

Cu-12 мас.% Sn (МА 2 мин) + 10 мас.% Cu_9Al_4

Рентгеноструктурный анализ продукта МА смеси Cu-12 мас.% Sn (МА 2 мин) с 10 мас.% Cu_9Al_4 в течение 40 с показал, что за это время остаточная медь полностью расходуется на формирование твердых растворов олова в меди, полностью исчезает интерметаллическое соединение $Cu_{40.4}Sn_{11}$, незначительно уменьшается содержание интерметаллического соединения Cu_3Sn (Табл.2).

Таблица 2 - Рентгеноструктурные параметры смеси Cu-12 мас.% Sn с 10 мас.% Cu_9Al_4 после МА в течение 40 с

	Фазовый состав	Параметры кристаллической решетки		Мас.%	*L*, нм	ε, %
		a, Å	*c*, Å			
1	Cu_3Sn	5.492	4.322	7.2	13	0.4
2	$Cu_{0.932}Sn_{0.068}$	3.666		32.4	6	1.9
3	Al_4Cu_9	8.722		8.8	5	-
4	$Cu_{0.97}Sn_{0.03}$	3.6220		51.6	-	1.5

После 2 мин совместной активации этой смеси в продукте не обнаруживаются интерметаллические соединения системы медь-олово, а твердые растворы олова в меди превращаются в тройной твердый раствор олова и алюминия в меди $Al_{0.05}Cu_{0.9}Sn_{0.05}$ с высоким уровнем микронапряжений (Табл. 3). Незначительно уменьшается количество фазы интерметаллического соединения Cu_9Al_4, и существенно возрастают размер его кристаллитов и уровень микронапряжений по сравнению с исходным интерметаллическим соединением. Появляется незначительное количество фазы $Cu_{8.58}Al_{4.42}$.

Таблица 3 - Рентгеноструктурные параметры смеси Cu-12 мас.% Sn с 10 мас.% Cu_9Al_4 после МА в течение 2 мин

	Фазовый состав	*a*, Å	Мас. %	*L*, нм	ε, %
1	$Cu_{8.58}Al_{4.42}$	8.985	5.8	-	-
2	$Al_{0.05}Cu_{0.9}Sn_{0.05}$	3.6685	86.6	-	1.9
3	Al_4Cu_9	8.713	7.6	14	0.2

При дальнейшей МА в течение 4 мин в продукте увеличивается содержание тройного твердого раствора алюминия и олова в меди, и более чем в два раза снижается уровень микронапряжений в нем (Табл. 4). Также более чем в два раза снижается содержание фазы с дефицитом меди и более чем в три раза — модифицирующей добавки Cu_9Al_4. Размеры кристаллитов и уровень микронапряжений этих фаз практически не изменяются.

Таблица 4 - Рентгеноструктурные параметры смеси Cu-12 мас.% Sn с 10 мас.% Cu_9Al_4 после МА в течение 4 мин

	Фазовый состав	*a*, Å	Мас. %	*L*, нм	ε, %
1	$Cu_{8.58}Al_{4.42}$	8.977	2.8	-	0.8
2	$Al_{0.05}Cu_{0.9}Sn_{0.05}$	3.6766	94.8	-	0.9
3	Al_4Cu_9	8.697	2.4	14	0.2

При увеличении времени МА до 8 мин в продукте полностью исчезает фаза $Cu_{8.58}Al_{4.42}$ и практически полностью - модифицирующая добавка Cu_9Al_4 (0.6 мас.%), продукт МА представляет собой тройной твердый раствор алюминия и олова в меди $Al_{0.05}Cu_{0.9}Sn_{0.05}$ (99.4 мас.%).

Изменения дифракционной картины в ходе механической активации смеси в течение 40 с — 8 мин представлены на рис. 3.

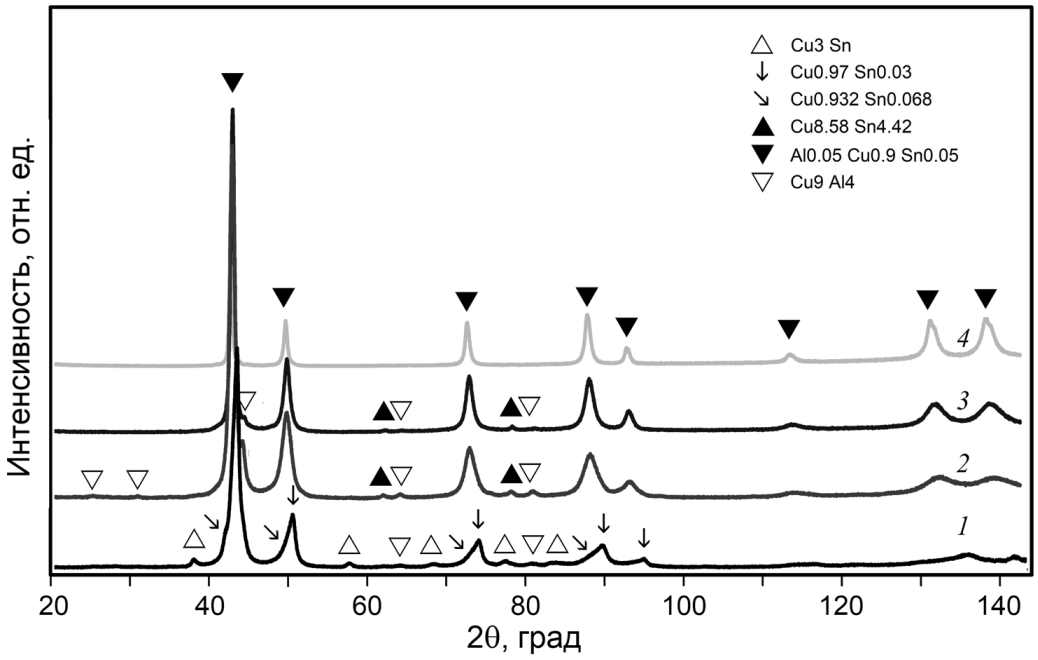
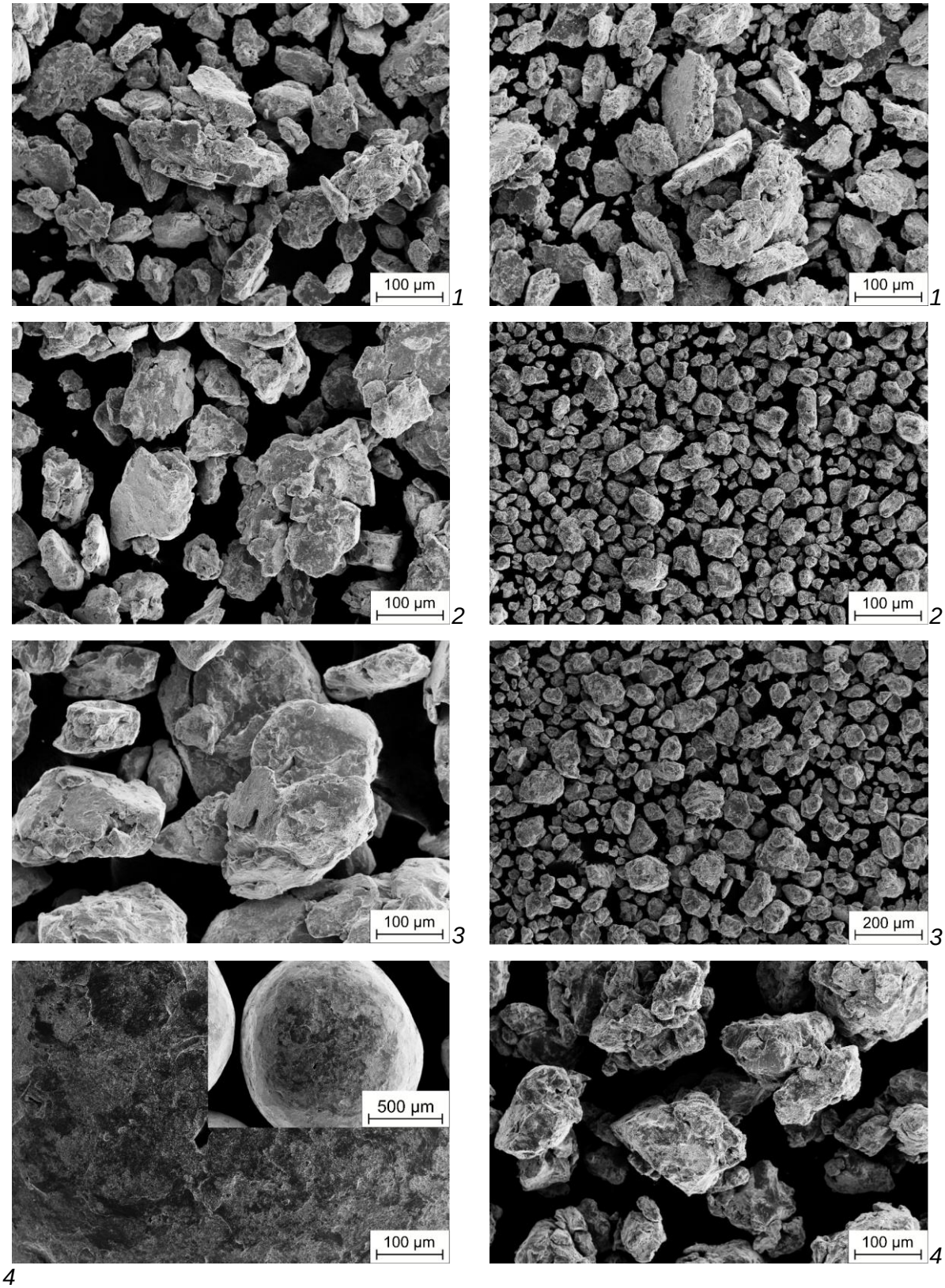


Рисунок 3 — Дифрактограммы смеси Cu-12 мас.% Sn с 10 мас.% Cu_9Al_4 после МА в течение 40 с *(1)*, 2 *(2)*, 4 *(3)* и 8 мин *(4)*

Электронно-микроскопические исследования показали, что после механической активации в течение 40 с морфология частиц и их размеры практически не изменяются по сравнению с исходной механохимически синтезированной бронзой без модифицирующих добавок (Рис. 4а, фото 1). При увеличении времени МА до 2 мин форма и размеры частиц изменяются незначительно. При дальнейшем увеличении длительности МА (4 мин) размер частиц заметно возрастает, их форма из пластинчатой преобразуется в полиэдрическую. МА в течение 8 мин приводит к формированию крупных сферических частиц с размерами 600-900 мкм. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, именно при 8 мин МА система становится однофазной и представляет собой тройной твердый раствор олова и алюминия в

меди. Такая морфология, наиболее вероятно, связана с высокой пластичностью полученного твердого раствора, как и в случае алюминиевых бронз (Cu-10 мас.% Al) [14].



а б

Рисунок 4 - РЭМ изображения частиц смесей Cu-12 мас.% Sn с 10 мас.% Cu_9Al_4 (а) и с 20 мас.% Cu_9Al_4 (б) после МА в течение 40 с *(1)*, 2 *(2)*, 4 *(3)* и 8 мин *(4)*

Cu-12 мас.% Sn (МА 2 мин) + 20 мас.% Cu_9Al_4

На начальной стадии МА (40 с) смесь Cu-12 мас.% Sn (МА 2 мин) с 20 мас.% Cu_9Al_4 ведет себя, как с 10 мас.% модифицирующей добавки: полностью исчезают медь и интерметаллическое соединение $Cu_{41}Sn_{11}$, незначительно снижается содержание Cu_3Sn и почти в два раза возрастает содержание твердых растворов олова в меди с высоким уровнем микронапряжений (1.9 %) и размерами кристаллитов около 6 нм (Табл. 5).

Таблица 5 - Рентгеноструктурные параметры смеси Cu-12 мас.% Sn с 20 мас.% Cu_9Al_4 после МА в течение 40 с

	Фазовый состав	*a,* Å	*c,* Å	Мас.%	*L*, нм	ε, %
1	Cu_3Sn	5.4939	4.319	7.5	-	0.7
2	$Cu_{0.932}Sn_{0.068}$	3.666		30.2	6.4	1.9
3	Al_4Cu_9	8.719		17.5	6.2	-
4	$Cu_{0.97}Sn_{0.03}$	3.6213		44.8	-	1.5

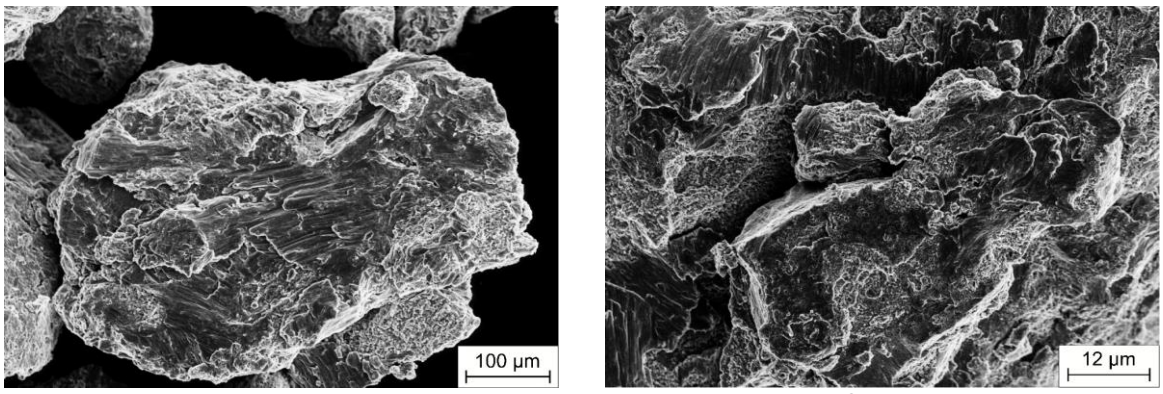
Электронно-микроскопические данные свидетельствуют о схожести морфологических и размерных характеристик композитов, образующихся в смесях с 10 и 20 мас.% модифицирующей добавки (Рис. 4б, фото *1*).

Дифракционная картина смеси Cu-12 мас.% Sn с 20 мас.% Cu_9Al_4, механоактивированной в течение 2 мин, существенно отличается от таковой, для смеси с 10 мас.% Cu_9Al_4: не образуются ни тройной твердый раствор алюминия и олова в меди, ни твердый раствор алюминия в меди. Система становится двухфазной: основной фазой является твердый раствор олова в меди с уровнем микронапряжений выше 2 %, в смеси остается модифицирующая добавка Cu_9Al_4, размеры кристаллитов которой возрастают более чем в три раза по сравнению с исходным интерметаллидом (Таблица 6).

Таблица 6 - Рентгеноструктурные параметры смеси Cu-12 мас.% Sn с 20 мас.% Cu_9Al_4 после МА в течение 2 мин

	Фазовый состав	*a,* Å	Мас.%	*L*, нм	ε, %
1	$Cu_{0.9}Sn_{0.1}$	3.6697	86.0	-	2.15
2	Al_4Cu_9	8.7125	14.0	14	0.2

Данные РЭМ (Рис 4б, фото *2*) также свидетельствуют об отличии активированных смесей Cu-12 мас.% Sn с разным содержанием интерметаллида: размеры частиц смеси с 20 мас.% Cu_9Al_4 существенно меньше, частицы становятся более плотными, как видно из Рис. 5, при большем увеличении.



2 мин 8 мин

Рисунок 5 — РЭМ изображения частиц смесей Cu-12 мас.% Sn с 20 мас.% Cu_9Al_4 после МА в течение 2 и 8 мин МА

После 4 мин МА в смеси сохраняется фазовый состав и содержание фаз; снижается уровень микронапряжений твердого раствора олова в меди, размер его кристаллитов составляет более 100 нм (Таблица 7).

Таблица 7 - Рентгеноструктурные параметры смеси Cu-12 мас.% Sn с 20 мас.% Cu_9Al_4 после МА в течение 4 мин

	Фазовый состав	*a,* Å	Мас.%	*L*, нм	ε, %
1	$Cu_{0.9}Sn_{0.1}$	3.6787	87.0	128	1.59
2	Al_4Cu_9	8.7053	13.0	14	0.2

По сравнению с 2 мин МА частицы композита немного укрупняются, но остаются существенно более мелкими, чем в смеси с 10 мас.% добавки (Рис 4б, фото *3*).

После 8 мин МА фазовый состав практически не изменяется, количество твердого раствора олова в меди незначительно увеличивается, а интерметаллида — уменьшается, размеры кристаллитов и уровни микронапряжений обеих фаз сохраняются (Таблица 8).

Таблица 8 - Рентгеноструктурные параметры смеси Cu-12 мас.% Sn с 20 мас.% Cu_9Al_4 после МА в течение 8 мин

	Фазовый состав	*a,* Å	Мас.%	*L*, нм	ε, %
1	$Cu_{0.9}Sn_{0.1}$	3.6799	89.8	128	1.6
2	Al_4Cu_9	8.699	10.2	14	0.2

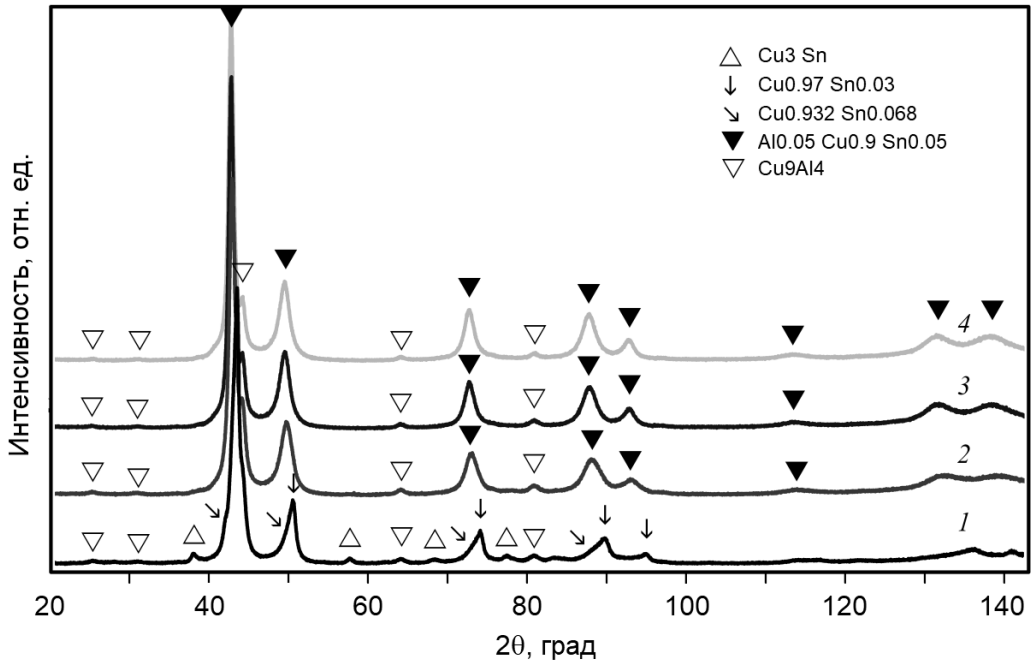


Рисунок 6 — Дифрактограммы смеси Cu-12 мас.% Sn с 20 мас.% Cu_9Al_4 после МА в течение 40 с *(1)*, 2 *(2)*, 4 *(3)* и 8 мин *(4)*.

Консолидация порошков смесей Cu-12 мас.% Sn с 10 и 20 мас.% Cu_9Al_4 после 2 мин МА методом термобарического спекания

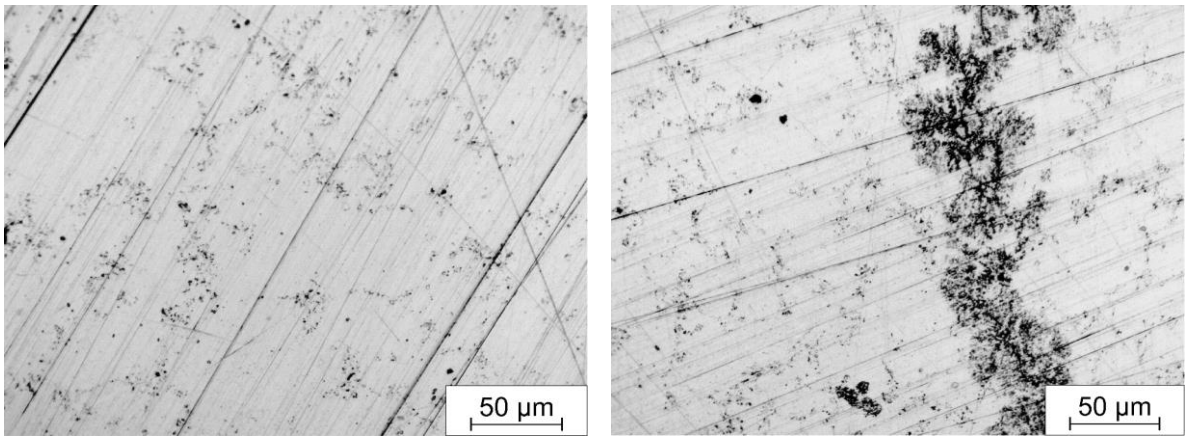
Для спекания использовали механоактивированные порошки смесей Cu-12 мас.% Sn с 10 мас.% и 20 мас.% Cu_9Al_4 после 2 мин МА. При спекании через расплав в образцах формируется дисперсноупрочненная структура, при этом происходит частичное разделение фаз с вытеснением менее плотной фазы к границам раздела. Повышение содержания интерметаллида приводит к образованию дендритных структур и эвтектоида (рис. 7б). Введение интерметаллида повышает микротвердость

сплавов в 1.6-2 раза (до *Hμ*=2730 МПа) относительно сплава известной бронзы БРОФ10-1 и сплава на основе механосинтезированной бронзы.

Модифицирование бронзы интерметаллидом 20% позволяет обеспечить термостойкость материала до 520 °С с сохранением значений микротвердости *Hμ*=2720 МПа (таблица 9, рис. 7, а, б).

Таблица 9 - Микротвердость различных типов бронз

Состав, мас.%	Микротвердость *Hμ*, МПа	
	до термообработки 20 °С	после термообработки 520 °С
БРОФ 10-1	1372	1187
Cu-12 мас.% Sn	1473	1321
Cu-12 мас.% Sn + 10 мас.% Cu_9Al_4	2252	2046
Cu-12 мас.% Sn + 20 мас.% Cu_9Al_4	2732	2720



а б

Рисунок 7 - Микроструктура сплавов на основе механокомпозита Cu-12 мас.% Sn + 10 мас.% Cu_9Al_4: а- после спекания, б – после отжига при 520 °С в течение 1 час

Изучено массовое изнашивание спеченных материалов оловянных бронз с различным содержанием модифицирующей добавки (рис. 8, таблица 10).

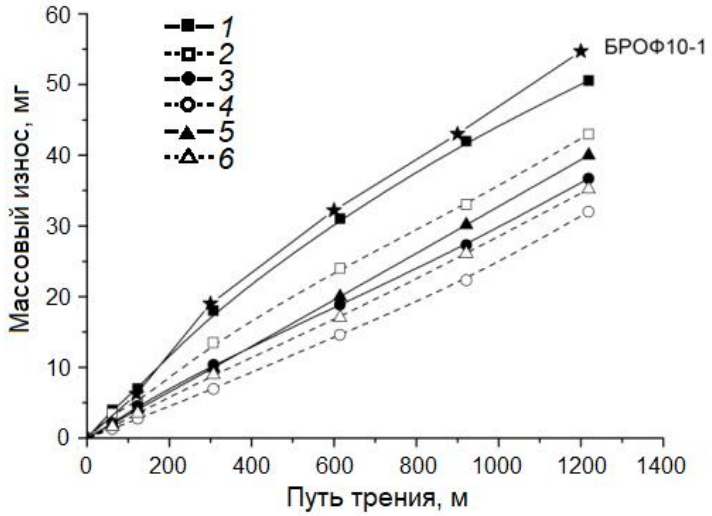


Рисунок 8 - Интенсивность изнашивания образцов на основе бронз в режиме сухого трения при Р=1.5 МПа *v*=0.1 м/с до и после отжига при 520 °С

Таблица 10 - Триботехнические свойства модифицированных механосинтезированных бронз в режиме сухого трения при нагрузке 1.5 Н

№ обр.	Состав образцов	Интенсивность массового изнашивания, $\times 10^{-3}$, мг/м	Коэффициент трения, f
	БРОФ 10-1	46.0	0.98-1.12
1	Cu-12 мас.% Sn	42.0	0.7-0.9
2	Cu-12 мас.% Sn, отжиг 520 °С	35.3	0.7-0.9
3	Cu-12 мас.% Sn + 10 мас.% Cu_9Al_4	30.1	0.6-0.7
4	Cu-12 мас.% Sn + 10 мас.% Cu_9Al_4, отжиг 520 °С	26.3	0.6-0.7
5	Cu-12 мас.% Sn +20 мас.% Cu_9Al_4	32.8	0.5
6	Cu-12 мас.% Sn + 20 мас.% Cu_9Al_4, отжиг 520 °С	28.9	0.5

Интенсивность изнашивания при использовании механохимически синтезированного порошка Cu-12 мас. % Sn незначительно меньше, чем у бронзы БРОФ 10-1, коэффициент трения снижается в 1.4 раза, однако диапазон разброса его значений достаточно широк: f = 0.7-0.9. Модифицирование механосинтезированной бронзы Cu-12 мас.% Sn интерметаллидом позволяет снизить изнашиваемость в 1.4-1.8 раза и значительно снизить коэффициент трения (в 2 раза). Стабильное значение f=0.5 достигается для МА состава Cu-12 мас. % Sn +20 мас.% Cu_9Al_4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-53-00037) и БРФФИ (проект № Т20Р-037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бронзы оловянные литейные. ГОСТ 613-79.

2. Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Mechanosynthesis of nanocomposites. // J. Nanoparticle Research. 2003. V. 5, No. 5-6. P. 439-453.

3. Сосновский И.А., Кузнечик О.О., Голодок Р.П., Белявин К.Е. Использование химического синтеза нанодисперсных модификаторов при индукционном нагреве шихты на основе порошков оловянных бронз для упрочнения и повышения триботехнических свойств наплавляемых покрытий. Литьё и металлургия. 2016. Т. 3, № 84. С. 111–116.

4. E. Feldshtein, P. Kiełek, T. Kiełek, L. Dyachkova, A. Letsko. On some mechanical properties and wear behavior of sintered bronze based composites reinforced with some aluminides microadditives // Int. J. of Applied Mechanics and Engineering. 2017. V. 22, No. 2. P. 293-302.

5. Celikyurek İ., Korpe N.O., Olcer T. and Galer R. Microstructure, properties and wear behaviors of (Ni3Al)p reinforced Cu matrix composites. J. Mater. Sci. Technol. 2011. V 27, No. 10. P. 937-943.

6. Т.Ф. Григорьева, С.А. Петрова, С.А. Ковалева, Д.В. Дудина, И.С. Батраев, Т.Ю. Киселева, С.И. Жолудев, С.В. Восмериков, Е.Т. Девяткина, Т.А. Удалова, С.Н. Поляков, Н.З. Ляхов. Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu-Al и их консолидация методом электроискрового спекания. ФММ, 2021, 122, № 7, с. 729–736.

7. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1986. 302 с.

8. DIFFRAC^{plus}: EVA. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.

9. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD Release 2020.

10. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Phys., 2003.

11. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65-71.

12. DIFFRAC^{plus}: TOPAS. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.

13. Караваев М.Г., Кукареко В.А. Автоматизированный трибометр с возвратно-поступательным движением. Надежность машин и технических систем. 2001. № 1. - С. 37-39.

14. Коростелева Е.Н. Формирование структуры и механические свойства спеченной алюминиевой бронзы. Дисс., к.т.н. Томск, 2000. 218 с.

Глава 20 МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫХ МЕТАЛЛОВ – СПУТНИКОВ ПЛАТИНЫ

Ляхов Н.З.[1,2], Витязь П.А.[3], Григорьева Т.Ф.[1]
[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
[2]Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия
[3]Объединенный институт машиностроения НАНБ, Минск, Беларусь
grig@solid.nsc.ru

Введение

Металлы-спутники платины (МСП) иридий, рутений и родий благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, чрезвычайно востребованы в современной промышленности.

Иридий, вследствие своих уникальных физико-механических свойств, таких, как чрезвычайно высокая плотность (22.65 г/см^3) и высокая температура плавления (2454 °C), даже в небольших количествах повышает прочность, твердость и температуру плавления других металлов. Добавка 10% иридия к относительно мягкой платине повышает ее твердость и предел прочности почти втрое. Если же количество иридия в сплаве увеличить до 30%, то предел прочности увеличится еще вдвое - до 99 кг/мм^2. Небольшие добавки иридия к вольфраму и молибдену увеличивают прочность этих металлов при высоких температурах. Сплавы Ir с W и Th являются материалами термоэлектрических генераторов, с Hf – материалами для топливных баков в космических аппаратах, с Rh, Re, W – материалами для термопар, эксплуатируемых выше 2000 °C, с La и Ce – материалами термоэмиссионных катодов. Сплавленный с иридием титан служит в трубопроводах, способных работать в океанских глубинах. Слоем иридия толщиной в несколько атомов покрывают зеркала телескопов, принимающих рентгеновское излучение [1].

Иридий, наряду с медью, платиной и родием, применяется в свечах зажигания двигателей внутреннего сгорания в качестве материала для изготовления электродов, делая такие свечи наиболее долговечными (100-160 тыс. км пробега автомобиля) и снижая требования к напряжению искрообразования. Иридий-рутениевая мембранная технология используется на предприятиях по производству уксусной кислоты и заводах хлор-щелочного сектора.

Наноразмерный иридий применяется в космической промышленности в качестве электрохимических датчиков при селективном определении токсических газов, в качестве катализаторов в топливных элементах, в виде пленочных паст в микроэлектронике [2].

Высокая коррозионная стойкость иридия позволяет использовать его сплавы в агрессивных средах. Мизерная добавка иридия к титану (0.1%) резко повышает его и без того значительную стойкость к действию кислот, то же относится и к хрому [3, 4]. Термопары, состоящие из иридия и сплава иридия с родием (40% родия), надежно работают при высоких температурах в окислительной атмосфере.

В последние годы наблюдается рост использования иридия в производстве органических светоизлучающих диодов (OLED) в связи с введением в оборот OLED технологий в смартфонах, планшетах и некоторых высокотехнологичных телевизорах.

Рутений также является химически инертным металлом. Известно, что высокочистый и ультрадисперсный рутений используется в различных отраслях промышленности. Треть от добываемого металла используется предприятиями электрохимического цикла. Львиная доля потребляется химической отраслью. Рутениевыми катализаторами укомплектованы водоочистные космические аппараты [5]. В металлургии рутений используется в качестве легирующей добавки в сплавах, применяемых для изготовления турбинных лопастей реактивных двигателей, высокотемпературных деталей ракет, аппаратуры летательных устройств. Перспективным направлением использования рутения является солнечная энергетика.

Уникальна также способность рутения к каталитическому связыванию атмосферного азота при комнатной температуре. Рутений входит в состав сплавов с платиной и иридием, используемых для изготовления фильер при получении стекловолокна и вискозы. Металлический рутений и его сплавы с палладием используются как катализаторы реакций гидрирования и дегидрирования. Рутений и его сплавы находят применение в качестве жаропрочных конструкционных материалов в аэрокосмической технике, и вплоть до 1500 °С превосходят по прочности лучшие сплавы молибдена и вольфрама (имея преимущество также в высокой стойкости к окислению) [6].

Большая часть родия используется в производстве катализаторов [7], в том числе в каталитических фильтрах-нейтрализаторах выхлопных газов автомобилей. Сплав родия с платиной - очень эффективный катализатор для производства азотной кислоты окислением аммиака воздухом, и до сих пор его применению нет альтернативы.

Как конструкционный материал сплав платина/родий используется при производстве стекла (фильеры для стеклонитей, для жидкокристаллических экранов). В связи с ростом производства жидкокристаллических устройств потребление родия быстро растёт. Металлический родий применяется в зеркалах, подвергающихся сильному нагреву, для мощных лазерных систем (например, фтороводородных лазеров), а также для производства дифракционных решёток к приборам для анализа вещества (спектрометры). Тигли из платинородиевых сплавов используются в лабораторных исследованиях и для выращивания некоторых драгоценных камней и электрооптических кристаллов.

Термопары платина/родий и др., а также сплавы родия с иридием (например, ИР 40\60) широко применяются для очень эффективного и долговечного измерения высоких (до 2200 °С) температур.

Благодаря высокой стойкости к электрохимической коррозии, родий и его сплавы применяются в качестве материала для контактов (герконы, разъёмы, скользящие контакты). Родиевые детекторы применяются в реакторах для измерения нейтронного потока.

Основным принципом, лежащим в основе современной технологии аффинажа платиновых металлов, является предварительный перевод их в раствор. Если для Pt и Pd данный процесс с физико-химической и технологической точек зрения не представляет особых трудностей, то для металлов-спутников платины Rh, Ir, Ru этот процесс осложнен в связи с низкой эффективностью и дороговизной применяемых способов, обусловленных их химической инертностью [8].

Иридий, рутений и родий обладают высоким значением потенциала ионизации и характеризуются высокой устойчивостью по отношению к химическому воздействию кислот и щелочей [9].

Известно, что интерметаллические соединения (ИМС) растворяются быстрее, чем входящие в их состав металлы за счет наличия большой межзеренной поверхности [10]. Если один из компонентов интерметаллида хорошо растворим, другие компоненты, в том числе инертные, также могут переходить в раствор. Следовательно, для перевода инертных металлов в растворимые формы перспективным является синтез интерметаллических соединений с участием этих инертных металлов.

Во взаимодействующих системах твердый – жидкий металлы проявляются адсорбционно–активные свойства жидкого металла по отношению к твердому. Проникновение жидкого металла по границам зерен поликристаллов резко снижает прочностные характеристики последних [11,12]. Работа разрушения поликристаллического металла, находящегося в контакте с расплавом, снижается в сотни раз [13]. Согласно термодинамическим данным, МСП могут химически взаимодействовать с активным жидким галлием [14]. Поскольку Ga хорошо растворим в кислых растворах [15], существует возможность удалить его из интерметаллических соединений Ga_xMe_y (Me = Ir, Ru, Rh), полученных механохимическим методом, увеличивая, таким образом, способность МСП к растворению в кислотах.

Целью работы было изучение возможности механохимического синтеза интерметаллических соединений Ga_xMe_y (Me = Ir, Ru, Rh) в системах Ga–Ir, Ga–Ru, Ga–Rh, а также кислотного отделения галлия из синтезированных ИМС для перевода Ir, Ru и Rh в растворимые формы.

Материалы и методы исследования

При проведении исследований влияния содержания галлия и режимов механической активации смесей металлов-спутников платины (Ir, Ru, Rh) с галлием на перевод МСП в растворимую форму использовались: галлий (марка ГЛ-0, ГОСТ 12797-77); порошок иридия (марка Brand ИА-1, ГОСТ 12338-81); порошок рутения (марка Brand РуА-0, ГОСТ 12343-79); порошок родия (марка РдА-0, ГОСТ 12342-2015).

Механическую активацию реакционных смесей проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере Ar. Объём стального барабана 250 $см^3$, диаметр стальных шаров 5 мм, масса шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин.

Растворение образцов после механической обработки проводили в растворе «царской водки». Для определения степени растворения как исходных галлия и порошков металлов, так и продуктов механической активации смесей Ga+Me (Me = Ir, Ru, Rh), проводили обработку образцов смесью концентрированных кислот (60 мл HCl + 20 мл HNO_3), в течение 3 час, при температуре 75 °C. Навески образцов массой 1 г взвешивали в стаканах емкостью 400 мл на аналитических весах Mettler Toledo RT 503, с точностью 0.001 г. Фильтрование проводили в несколько стадий с использованием фильтров с размером пор 2-3 мкм (в 2 слоя) и стеклянных мерных цилиндров для замера объема фильтрата и промывных вод. Растворы и нерастворимые осадки соединений исследовали химико-аналитическим методом и методом рентгеноспектрального анализа соответственно.

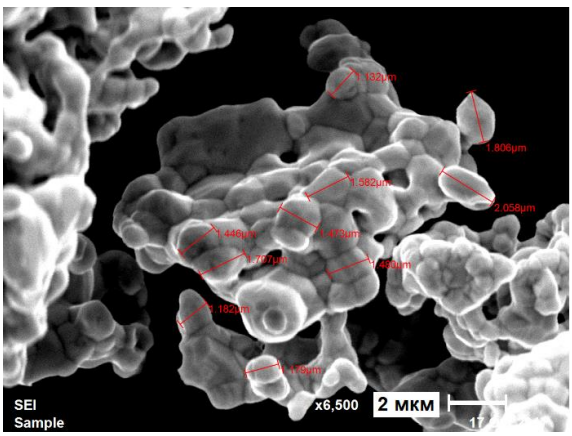
Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре XPERT-PRO с использованием излучения CuK_α (длина волны = 1.54051Å), в диапазоне углов 2Θ от 3.01° до 90.91°.

Морфологические характеристики и элементный состав как исходных порошков МСП, так и механохимически синтезированных продуктов в системах МСП - Ga до и после кислотного отделения галлия были получены на растровом электронном микроскопе JEOL 6601 LV с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭДРМ). Изображения получены во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ с увеличением до ×10000.

Результаты экспериментов и их обсуждение

По данным растровой электронной микроскопии порошок исходного иридия состоит из первичных частиц с размерами ~0.5-2.0 мкм; округлые частицы образуют пористые агломераты с размерами 5-60 мкм (рис. 1).

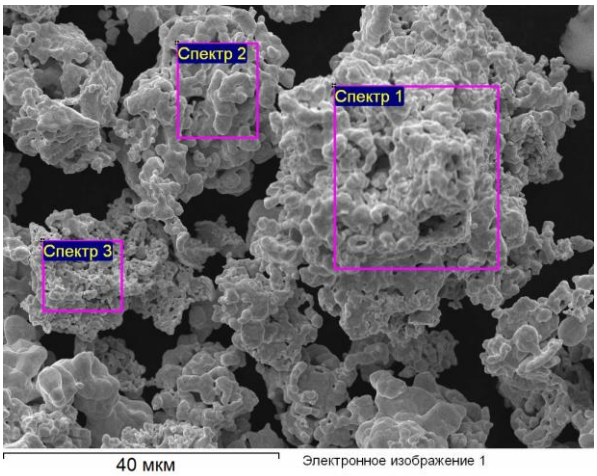
Результаты ЭДРМ свидетельствуют об однородности состава порошка (100 мас.% Ir). Наличие углерода в результатах ЭДРМ обусловлено подложкой (рис. 2).



×6500

Рисунок 1 - РЭМ изображение и размеры частиц порошка исходного иридия

Размер частиц, мкм			
1.13	1.58	1.45	1.18
1.81	1.47	1.71	1.18
2.06	1.48		
Средний размер 1.51			

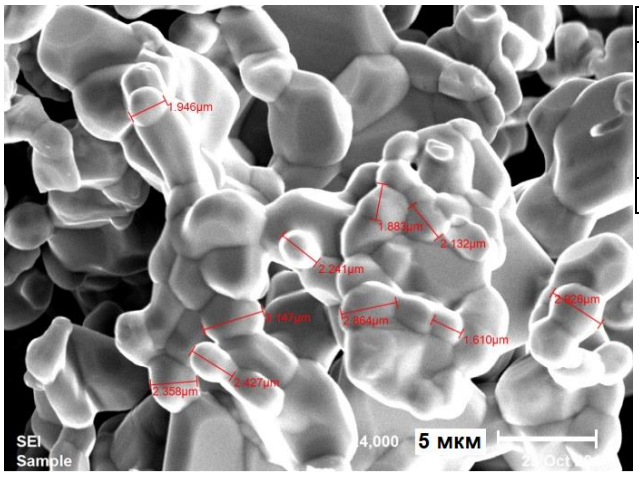


Результаты ЭДРМ, мас.%

Спектр	C	Ir
Спектр 1	6.09	93.91
Спектр 2	6.03	93.97
Спектр 3		100.00

Рисунок 2 - РЭМ изображение и элементный состав порошка исходного иридия

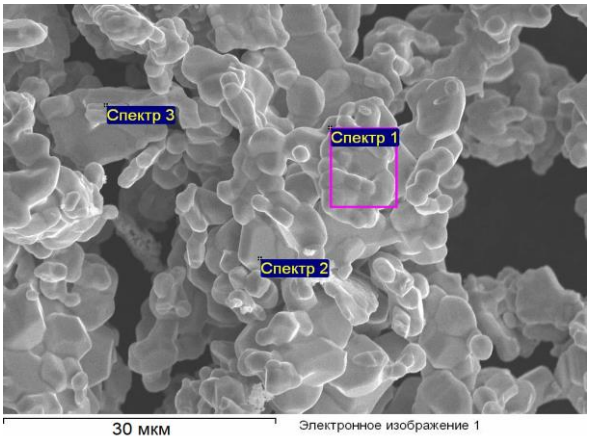
По данным растровой электронной микроскопии (рис. 3 и 4) порошок исходного рутения состоит из первичных частиц с размерами 1-3 мкм; округлые частицы образуют пористые агломераты с размерами 5-30 мкм. По результатам ЭДРМ содержание рутения составляет 100 мас.%.



×4000

Размер частиц, мкм		
1.946	2.926	2.864
1.883	2.241	2.427
2.132	3.147	2.358
1.610		
Средний размер 1.51		

Рисунок 3 - РЭМ изображение и размеры частиц порошка исходного Ru



×2000

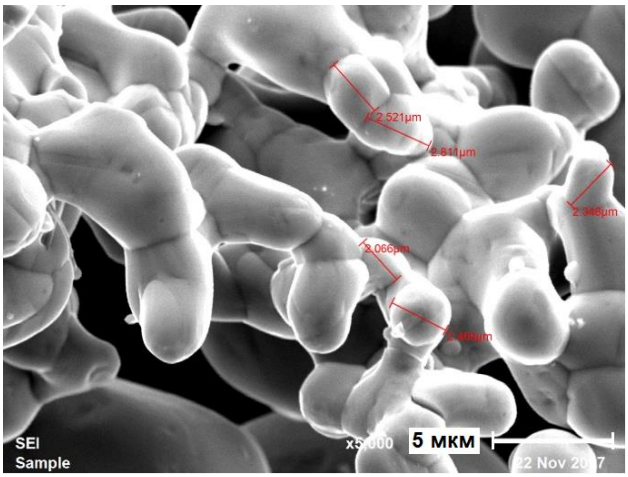
Результаты ЭДРМ, мас.%

Спектр	Ru
Спектр 1	100.00
Спектр 2	100.00
Спектр 3	100.00

Рисунок 4 - РЭМ изображение и элементный состав порошка исходного Ru

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 5 и 6) порошок исходного родия состоит из первичных частиц с размерами ~2.5 мкм; округлые частицы образуют

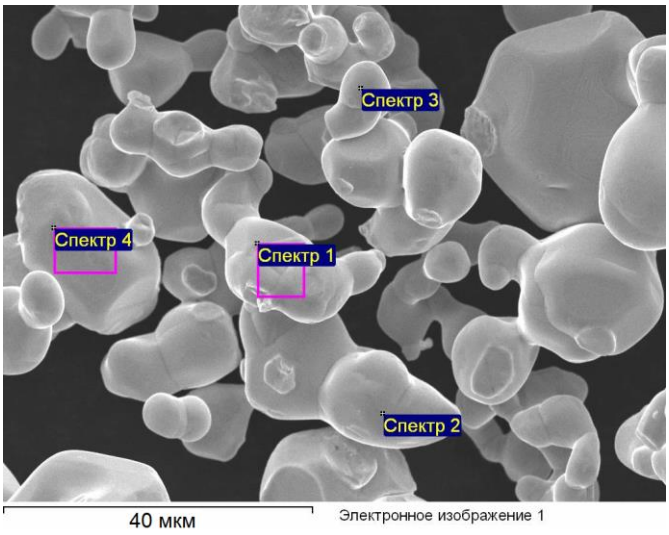
агломераты с размерами 10-50 мкм. Результаты ЭДРМ свидетельствует об однородности состава порошка (100 мас.% Rh).



×5000

Размеры частиц, мкм	
2.521	2.469
2.811	2.348
2.066	
Средний размер	2.443

Рисунок 5 - РЭМ изображение и размеры частиц порошка исходного Rh



×1500

Результаты ЭДРМ, мас.%

Спектр	Rh
Спектр 1	100.00
Спектр 2	100.00
Спектр 3	100.00
Спектр 4	100.00

Рисунок 6 - РЭМ изображение и элементный состав порошка исходного Rh

Механическая активация МСП с жидким галлием

Ir - Ga

Результаты рентгенографического исследования образцов, полученных при механической активации смеси порошка иридия с галлием, взятой в расчете на формирование интерметаллида GaIr, представлены на рис. 7. Из рисунка видно, что интерметаллическая фаза GaIr появляется в смеси уже при 2 мин активации, о чем свидетельствует появление на дифрактограмме ее слабых дифракционных отражений наряду с интенсивными рефлексами Ir (кривая 1). Электронно-микроскопические исследования образцов после 2 мин активации показали, что средние размеры первичных частиц продукта механохимического взаимодействия (рис. 8б) и исходного порошка иридия (рис. 8а) близки (~1–2 мкм), но степень агломерации частиц исходного иридия существенно выше. По данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора содержание элементов в образцах составляет (мас.%): иридия 42–48, галлия 40–42, железа 1–2 (вследствие намола). На начальном этапе основная часть галлия покрывает чрезвычайно тонким слоем частицы порошка иридия, при этом на контактной поверхности формируется интерметаллическое

соединение Ga_3Ir, поскольку, согласно расчетам по методу Миедемы, энтальпия смешения составляет около – 7 кДж/моль [16–18]. По данным [19, 20], для взаимодействующих металлов на контактной поверхности в первую очередь образуется ИМС с наибольшим содержанием легкоплавкого металла. Соответственно, в системе Ga–Ir сначала должно образоваться соединение Ga_3Ir, и после того, как весь галлий будет израсходован на его формирование, начнется механохимическое взаимодействие Ga_3Ir с Ir с образованием интерметаллидов с меньшим содержанием галлия [14]. На основании рентгенографических исследований можно предположить, что при 2 мин активации только небольшая часть Ga_3Ir за счет механохимической реакции $Ga_3Ir + Ir \rightarrow GaIr$ переходит в GaIr, так как рефлексы GaIr на дифрактограмме имеют слабую интенсивность (рис. 7, кривая 1).

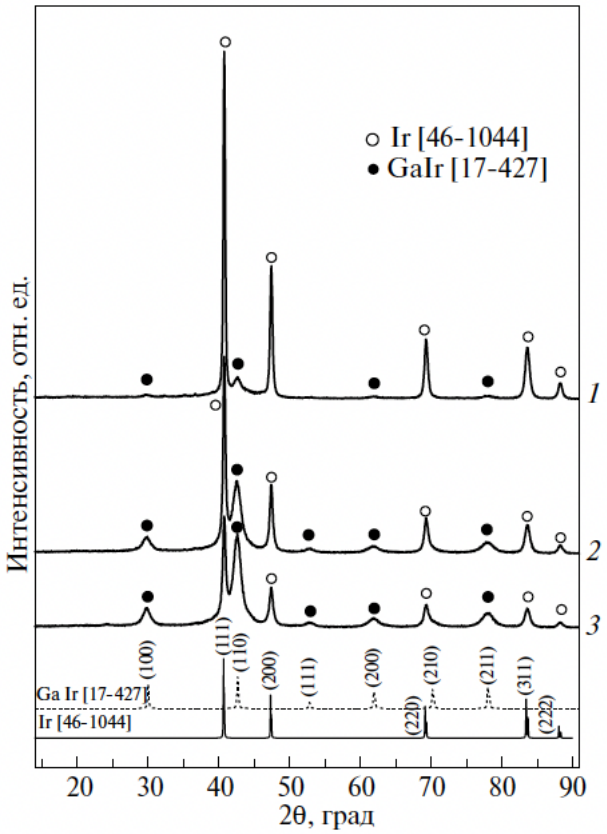


Рисунок 7 - Дифрактограммы продуктов механохимического взаимодействия иридия с галлием в зависимости от времени активации (мин): 2 (1), 22 (2), 32 (3)

Увеличение времени активации до 22 мин ведет к росту интенсивности всех дифракционных отражений интерметаллида GaIr, интенсивности отражений Ir уменьшаются (рис. 7, кривая 2). Электронно-микроскопические исследования показали, что после 22 мин активации средний размер образующихся первичных частиц составляет ~0.65 мкм, размер агломератов ~1–3 мкм (рис. 8в). Согласно результатам ЭДРМ, содержание Ir незначительно увеличивается до 45–48 вес.%, содержание галлия уменьшается до 32–36 мас.%. Также в системе увеличивается содержание железа (около 5–6 мас.%) вследствие намола в процессе активации с поверхности стальных барабанов и шаров. С увеличением времени активации до 32 мин в смеси растет содержание GaIr: на дифрактограмме наблюдается дальнейший рост интенсивности его дифракционных отражений. Содержание Ir уменьшается, наиболее интенсивные дифракционные отражения Ir (111) и GaIr (110) практически сравниваются (рис. 7, кривая 3). По данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа содержание (мас.%) иридия увеличивается до 50–52, Ga – снижается до 30, Fe – сохраняется. Согласно данным растровой электронной микроскопии, средний

размер первичных частиц практически не изменяется и составляет ~0.7 мкм, размер агломератов ~1–3 мкм (рис. 8г).

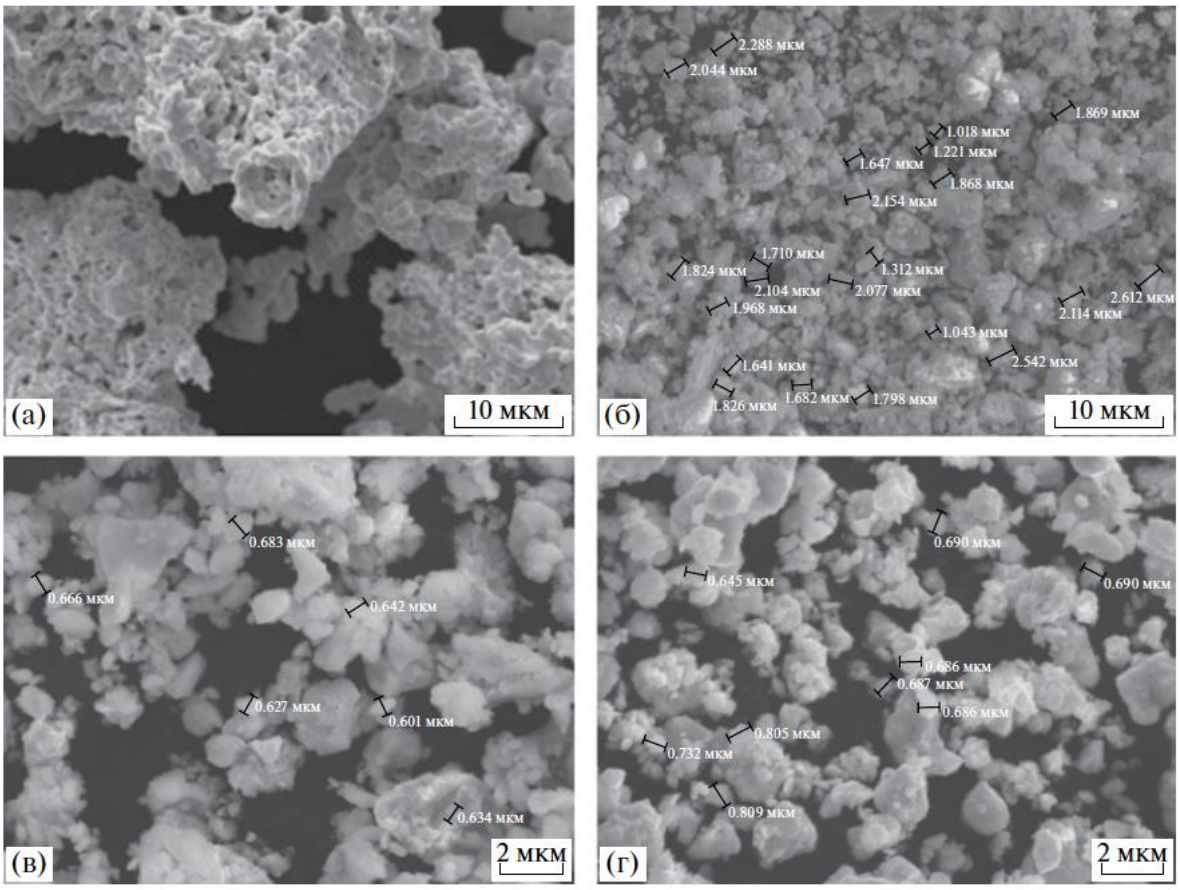


Рисунок 8 - РЭМ изображения частиц исходного иридия (а) и его смеси с Ga, активированной в течение: 2 (б), 22 (в) и 32 (г) мин

Предварительные эксперименты по растворению исходных галлия и иридия в смеси концентрированных кислот показали, что галлий растворяется полностью в течение 40 минут. Высокодисперсный порошок иридия, с размером частиц порядка 1.5 мкм, не растворяется в вышеуказанных условиях, сохраняя те же морфологические особенности, что и исходный иридий (рис. 9а). По данным электронно-микроскопического исследования элементное содержание иридия в нерастворимом осадке, полученное рентгеновским микроанализатором, составляло 100 мас.%. Учитывая, что галлий хорошо растворяется в кислых растворах [13], а иридий после извлечения Ga из интерметаллидов Ga_xIr_y может значительно активнее переходить в растворимую форму [9], было проведено исследование процесса растворения продуктов механохимического взаимодействия иридия и галлия – интерметаллидов Ga_xIr_y. Показано, что с увеличением содержания соединения GaIr в механокомпозитах растворимость иридия в кислом растворе возрастает. Так, после 22 мин механоактивации она составила 24.82, а после 32 мин возросла до 31.12 мас.%. Можно ожидать, что при переходе из механокомпозита в кислый раствор иридий окисляется с образованием комплексной кислоты H_xIrCl_y.

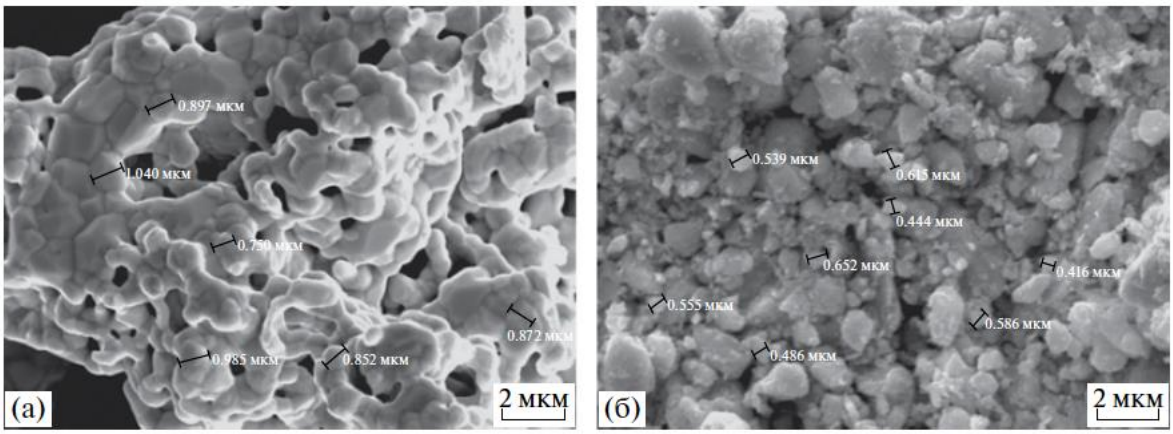


Рисунок 9 - РЭМ изображения нерастворимых осадков исходного порошка иридия (а) и его смеси с Ga, активированной в течение 32 мин (б), после кислотной обработки

Нерастворимый осадок после 32 мин механической активации является ультрадисперсным со средним размером частиц менее 400–500 нм (рис. 9б), поэтому процесс его отделения от раствора сложен. Фильтрование проводилось в несколько стадий через два слоя фильтра с размерами пор 2–3 мкм. Агломерированные частицы высушенного нерастворимого осадка содержат ~5 мас.% галлия, остальное - иридий.

Ru - Ga

При механической активации смеси в системе Ru – Ga на контактной поверхности в первую очередь образуется интерметаллическое соединение с наибольшим содержанием легкоплавкого металла. Соответственно, во взаимодействующей системе Ga–Ru сначала должны образоваться соединения с наибольшим содержанием галлия, и после того, как весь галлий будет израсходован на их формирование, начнется механохимическое взаимодействие ИМС с Ru с образованием интерметаллидов с меньшим содержанием галлия (GaRu) [14]. Можно ожидать, что при механической активации смеси Ga + Ru на начальном этапе основная часть галлия будет покрывать чрезвычайно тонким слоем частицы порошка рутения с формированием на контактной поверхности соединения Ga_3Ru или Ga_2Ru, поскольку, согласно расчетам по методу Миедемы, энтальпия смешения составляет около –8 кДж/моль [16–18]. Эти ИМС будут взаимодействовать с рутением с образованием GaRu. Результаты рентгенографического исследования образцов, полученных при механической активации смеси галлия и рутения, взятых в расчете на формирование интерметаллида GaRu, представлены на рис. 10. Химическое взаимодействие рутения с галлием начинается уже с 2 мин механоактивации, о чем свидетельствует появление на дифрактограмме слабого дифракционного отражения (311) интерметаллида Ga_2Ru (рис. 10, кривая 1). Заметное количество этой фазы формируется в смеси при активации в течение 14 мин (рис. 10, кривая 2), одновременно на дифрактограмме появляется слабое отражение, которое может быть обусловлено образованием GaRu в результате взаимодействия Ga_2Ru с рутением. С увеличением времени активации до 20, 34 и 62 мин вновь образующийся Ga_2Ru расходуется на формирование GaRu, в результате чего интенсивности отражений второй фазы растут (рис. 10, кривые 3–5).

Электронно-микроскопические исследования (рис. 11) показали, что после 2 мин активации в образце наблюдаются мелкие частицы с размерами ~0.2–0.5 мкм (фото 1) и крупные агломераты с размерами ~1–5 мкм. После активации в течение 14 мин образец состоит из мелких частиц ~0.2–0.5 мкм и агломератов разного типа: плотных ~0.5–5 мкм и пористых (рыхлых) – до 10 мкм (фото 2). В образце, активированном 34 мин, наблюдается гораздо меньше мелких частиц ~0.2–0.5 мкм, присутствуют агломераты с большим разбросом по размерам: от ~0.5 до 5 мкм (фото 3). По данным ЭДРМ в зависимости от времени механической активации в образцах увеличивается содержание железа от 0.5–0.7 до 6–8 мас.% за счет намола с шаров и стенок барабанов.

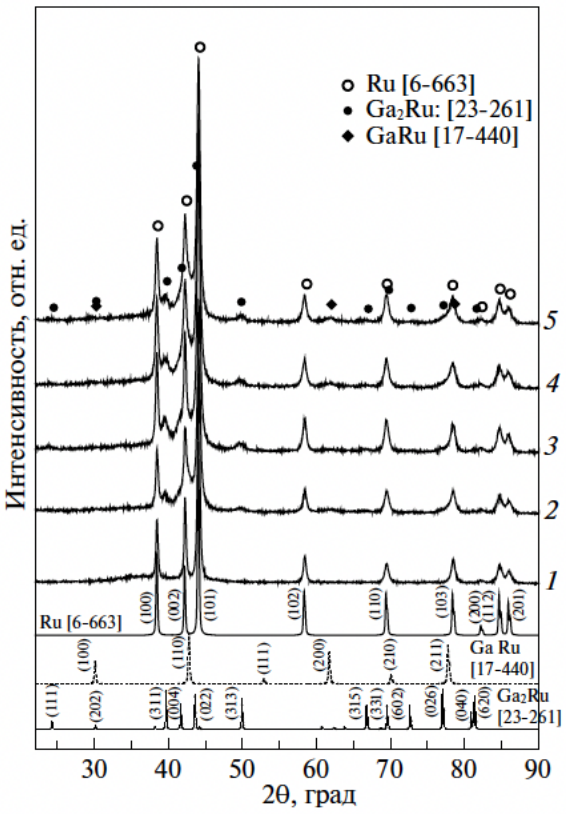


Рисунок 10 - Дифрактограммы продуктов механохимического взаимодействия рутения с галлием в зависимости от времени механической активации (мин): 2 (*1*), 14 (*2*), 20 (*3*), 34 (*4*), 62 (*5*)

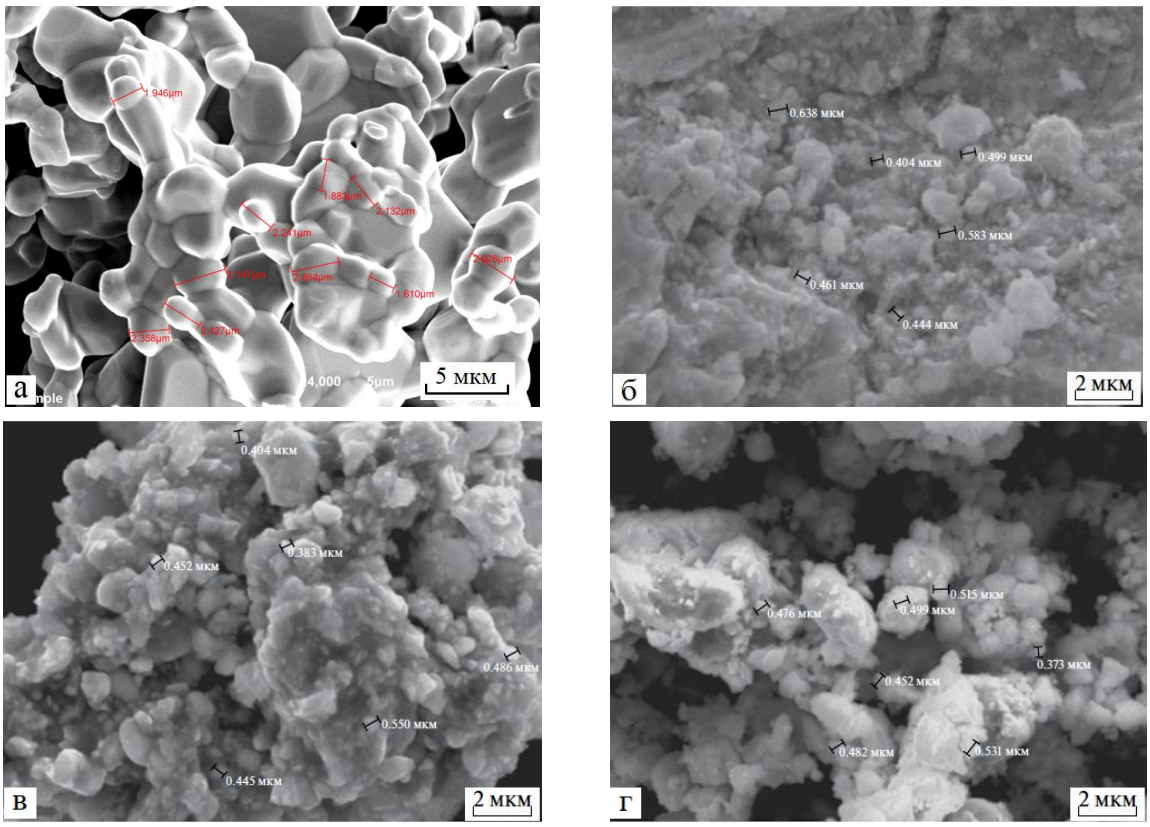
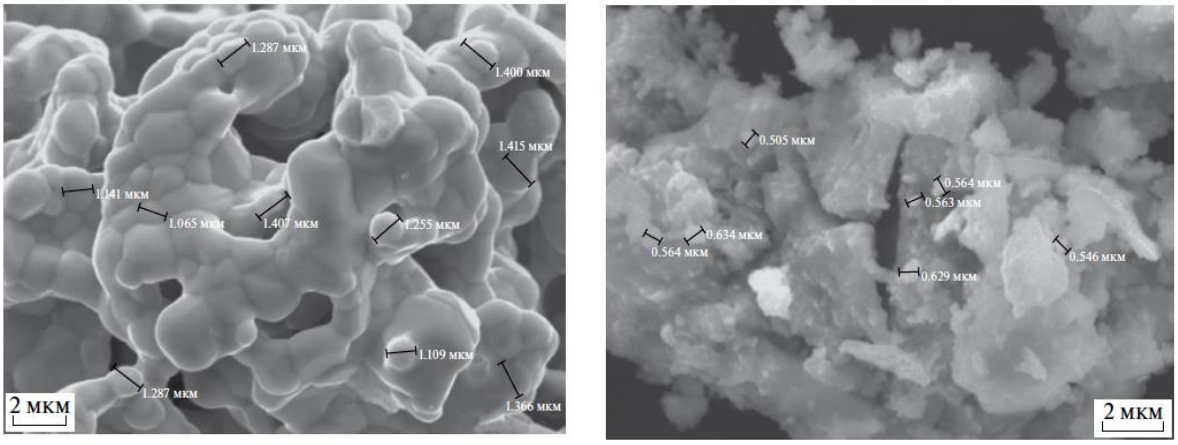


Рисунок 11 - РЭМ изображения исходного порошка рутения (а) и продуктов механохимического взаимодействия рутения с галлием в зависимости от времени механической активации (мин): 2 (б), 14 (в), 34 (г)

Эксперименты по растворению исходных галлия и рутения в смеси концентрированных кислот показали, что галлий растворяется полностью в течение 40 мин. Высокодисперсный порошок рутения не растворяется в вышеуказанных условиях, сохраняя те же морфологические особенности, что и исходный рутений (рис. 1 и 12а).



а б

Рисунок 12 - РЭМ изображение частиц нерастворимого осадка порошка исходного Ru (а) и продукта механохимического взаимодействия в системе Ga–Ru после МА 34 мин (б) после обработки смесью кислот

По данным электронно-микроскопического исследования элементное содержание рутения в нерастворимом осадке, полученное рентгеновским микроанализатором, составляло 100 мас.%. Учитывая, что галлий хорошо растворяется в кислых растворах [15], а рутений после извлечения Ga из интерметаллидов Ga_xRu_y может существенно активнее переходить в растворимую форму [9], было проведено исследование процесса растворения продуктов механохимического взаимодействия рутения и галлия – интерметаллидов Ga_xRu_y. Показано, что с увеличением содержания интерметаллических соединений в механокомпозитах растворимость рутения в смеси концентрированных кислот возрастает. Так, после 20 мин механоактивации она составила 27.09 и после 34 мин возросла до 36.78 мас.% (таблица 1). Можно ожидать, что при переходе из механокомпозита в кислый раствор рутений окисляется с образованием комплексной кислоты H_xRuCl_y. Нерастворимый осадок после 34 мин механической активации представляет собой ультрадисперсный порошок со средним размером частиц менее 500–600 нм (рис. 12б)

Таблица 1 - Зависимость содержания рутения в растворе (мас. %) от времени МА по данным химического анализа

Время МА, мин	Степень растворения, мас. %
2	2.07
20	27.09
34	36.78
62	32.66

Rh - Ga

Исследования показали схожую динамику механохимического формирования интерметаллидов в системе Rh-Ga. По данным РЭМ форма и размеры их частиц подобны образующимся в системах Ir-Ga и Ru-Ga. В продукте после кислотной обработки содержится до 97% родия.

Заключение

Для металлических систем галлия с металлами-спутниками платины (иридий, рутений, родий) показано, что задача перевода химически инертного металла в растворимую форму может быть решена за счет механохимического синтеза интерметаллических соединений МСП с жидким Ga и последующего извлечения галлия из них в кислые растворы. Жидкий галлий, являясь поверхностно-активным веществом по отношению к МСП, в процессе активации проникает по межзеренным границам поликристаллических частиц МСП, чем резко понижает их прочность. Происходит увеличение контактной поверхности между твердым рутением, иридием, родием и жидким галлием, что приводит к активному формированию на ней интерметаллических соединений. Показано, что химически активный галлий переходит из интерметаллида в раствор при обработке смесью концентрированных кислот HCl и HNO_3, при этом реакционная способность инертных металлов возрастает, и более 37% их переходит в растворимую форму.

Работа выполнена в рамках госзадания ИХТТМ СО РАН (Рег. № 121032500062-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yermakov, A. The main features of plastic deformation of iridium single crystals / A. Yermakov, P. Panfilov, R. Adamesku // J. Mater. Sci. Lett. - 1990. - V. 9. P.- 696-697.

2. Домбровская, М.А. Валидация методики спектрального анализа иридия для нанопорошкового металла / М.А. Домбровская, Д.Г. Лисиенко, Е.Д. Кубрина, А.С. Казаков, Е.П. Александров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2015. - Т. 81, № 1-II. - С. 62-64.

3. Hecker, S.S. Brittle fracture in iridium / S.S. Hecker, D.L. Rohr, D.F. Stein // Metall. Trans. A. - 1978. - V. 9, № 4. - P. 481–488.

4. Тимофеев, Н.И. Основы металлургии и технологии производства изделий из иридия / Н.И. Тимофеев, А.В. Ермаков, В.А. Дмитриев, П.Е. Панфилов - Екатеринбург: УрО РАН, 1996. - 120 с.

5. Зефиров, Н.С. Химическая энциклопедия, в 5 т. / Н.С. Зефиров - Москва: Советская энциклопедия, 1995. - Т. 4. - 639 с. (С. 285-286).

6. Соловьев, Ю.И. Исследования К.К. Клауса по химии платиновых металлов. Открытие рутения // В кн.: История химии в России: Научные центры и основные направления исследований / Ю.И. Соловьев — М.: Наука, 1985. - С. 140-147.

7. Emsley, J. Ruthenium. Nature’s Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements / J. Emsley - Oxford, England, UK: Oxford University Press, 2003. - P. 368—370.

8. https://ru.wikipedia.org/wiki/ Родий.

9. Павлов, Е.А. Энергосберегающий способ перевода в растворимую форму металлов-спутников платины / Е.А. Павлов, Э.В. Мальцев, А.А .Гущинский, В.Н. Ефимов, Н.Б. Хмелев, А.П. Скуратов // Известия Самарского научного центра РАН. - 2012. - Т. 14, № 4-5. - С. 1273-1276 .

10. Гинзбург, С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / Под ред. акад. Алимарина И.П. / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева, Н.В. Федоренко, В.И. Шленская, Н.К. Бельский - М.: Наука, 1972. - 616 с.

11. Каковский, И.К. Кинетика процессов растворения / И.К. Каковский, Ю.М. Поташников - М.: Металлургия, 1975. - С. 126-138.

12. Hugo, R.C. In situ TEM observation of aluminum embrittlement by liquid gallium / R.C. Hugo, R. Hoagland // Scripta Mater. - 1998. - V. 38, No. 3. - P. 523-529.

13. Hugo, R.C. Penetration of aluminum: in situ TEM observation at the penetration front / R.C. Hugo, R. Hoagland // Scripta Mater. - 1999. - V. 41, No. 12. - P. 1341-1346.

14. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова, Н.З. Ляхов - Новосибирск: Параллель, 2008. - 311 с.

15. Яценко, С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами / С.П. Яценко - М.: Наука, 1974. - 220 с.

16. Иванова, Р.В. Химия и технология галлия / Р.В. Иванова - М.: Металлургия, 1973. - 392 с.

17. Miedema, A.R. On the heat of formation of solid alloys (II) / A.R. Miedema // J. Less Common Met. - 1976. - V. 46, № 1. - P. 67–83.

18. Miedema, A.R. Cohesion in alloys – fundamentals of a semi-empirical model / A.R. Miedema, P.F. de Chatel, F.R. de Boer // Physica. - 1980. - V. B100. - P. 1–28.

19. Bakker, H. Miedema's semi–empirical model for estimating enthalpies in alloys / H. Bakker // Mater. Sci. Briefings. - 1988. - V. 1. - P. 1–80.

20. Савицкий, А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / А.П. Савицкий – Новосибирск: Наука. Сиб. Отд., 1991. - 184 р.

21. Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов — М.: Химия, 1976. - 230 с.

Глава 21 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ УСТАЛОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Артемьев Ю.М., Орехов А.В., Павилайнен Г.В.
Санкт-Петербургский госуниверситет,
г. Санкт-Петербург, Россия,
email: G_V_Pavilaynen@mail.ru

В работе обсуждается математическое моделирование процессов фотодеградации полимерных нанокомпозитов, содержащий фотоактивные добавки. В качестве математического аппарата рассматривается один из методов Монте-Карло, использующий алгоритм простого случайного поиска [1]. Основное внимание уделено математическому моделированию экспериментально установленного факта снижения прочности полимерных нанокомпозитов с фотоактивными добавками при облучении УФ-светом солнечного диапазона. Эффект снижения механической прочности полимерных нанокомпозитов, содержащих фотокатализаторы, назван «фотокаталитической усталостью» в связи с оптико-механической аналогией между этим процессом и процессом усталостного накопления повреждений в металлах при многоцикловом нагружении.

В металлах одной из основных причин возникновения усталостных трещин являются концентрации напряжений вокруг дислокаций и деклинаций и процесс хорошо описывается теорией «кривых Вёлера» [2].

В полимерных композитных материалах модифицирующие компоненты могут работать как фотокатализаторы, к ним относится, в частности, диоксид титана. Тогда они провоцируют возникновение концентрации напряжений при облучении солнечным светом [3-6]. Поэтому при исследовании этого эффекта используются аналоги «кривых Вёлера». Делается предположение, что возможным подходом к математическому моделированию процессов фотодеградации полимерных композитов и численной оценки их остаточной прочности может быть использовано уравнение кривых многоцикловой усталости для образцов с концентраций напряжений [7], в которых количество циклов нагружения заменяется на время экспозиции с соответствующим пересчётом масштабов.

Использование такой аналогии позволяет по экспериментальным дискретным данным снижения прочности полимера определить неизвестные параметры феноменологического уравнения, при помощи метода Монте-Карло, основанного на алгоритме простого случайного поиска.

Следует принять, что процесс фотокаталитической деградации связан не только с накоплением механических повреждений в полимере, но и с процессом термического разрушения за счёт фототермического процесса превращения поглощённого света введёнными в полимер наночистицами в тепловую энергию. Данный вопрос в настоящее время находится в стадии экспериментальных исследований [9-11] и не затрагивается в предложенной авторами модели фотокаталитической усталости, хотя авторы вполне уверены в том, что корректное и полное физическое описание процесса фотодеградации и математическое моделирование этого процесса позволят решить две важные задачи в создании и использовании новых материалов, а именно, задачу создания стабильных конструкционных материалов длительного использования и обратную задачу – создания легко разрушаемых полимеров под влиянием естественных факторов. Первая задача непосредственно связана с техническими решениями для конструкций, находящихся под интенсивным солнечным воздействием в неагрессивной среде, а вторая непосредственно связана с решениями задач экологии и утилизации бытовых полимерных отходов.

Совершенствование предложенного авторами подхода может идти по пути увеличения количества исследуемых параметров, в частности, введение в рассмотрение законов термоупругости и термопластичности, а также теории старения материала с учетом скорости деформирования. Полагаясь на представления о

фотокаталитических процессах, это означает введение в математическую модель зависимости скорости накопления повреждений от интенсивности излучения.

Отдельно рассматривается вопрос исследования феномена кратковременного упрочнения хлопка и полиамида при солнечном облучении с последующей его деградацией, т.е. снижением его механической прочности [8]. Показано, что применение построенной авторами математической модели для исследования полиамида, обладающего кратковременным начальным упрочнением, дает погрешность аппроксимации экспериментальных данных более 10 %. Как уже было сказано выше это означает продолжение работ по совершенствованию предложенной математической модели фотокаталитической усталости полимеров с нано-включениями.

1. ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ФОТОДЕГРАДАЦИИ.

В этом разделе рассматриваются причины потери прочности в начальной стадии процесса фотодеградации органических полимеров, содержащих фотоактивные наночастицы. Эти полимеры содержат неорганические малоразмерные частицы в объёме или на поверхности [12]. Введение в материал наночастиц оксидов металлов позволяет управлять оптическими и электрофизическими свойствами материала и, в результате, найти ему новые применения. В частности, для отсекания УФ-части или отражения ИК-части солнечного излучения применяются диоксид титана (TiO_2) или титанаты (например, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и др.) [4]. При этом не всегда учитываются последствия поглощения света частицами оксида в отношении механических свойств.

Существует мнение, что энергия поглощённого солнечного света, включая свет ближнего УФ-диапазона, рассеивается в объёме и на поверхности материала, приводя лишь к некоторому несущественному нагреву, и этот процесс заметно не влияет на свойства полимеров [5]. Вместе с тем частицы указанных оксидов и других полупроводниковых соединений могут проявлять фотохимическую активность, в том смысле, что абсорбция ими световой энергии посредством внутреннего фотоэффекта приводит к химическим реакциям. Имея в виду диапазон энергий квантов солнечного света, падающих на поверхность Земли, фотохимически активными являются частицы полупроводников, характеризуемые шириной запрещённой зоны, менее $4\,эВ$, например, диоксида титана, оксида цинка, оксида железа(III) и др. Нижняя граница величины ширины запрещённой зоны определяется энергией необходимой для осуществления конкретной химической реакции. Таким образом, световая энергия трансформируется в энергию заряженных частиц фотогенерированных электронов и дырок, которые далее участвуют соответственно в восстановительных и окислительных химических реакциях, протекающих в матрице полимера. Схема осуществления интересующих нас процессов аналогична схеме полупроводникового фотокатализа [5].

Вопрос влияния добавок пигментов на фотодеструкцию полимеров затронут в классических трудах [9-13]. Предполагалось, что многие проблемы фоторазрушения и фотостабилизации полимеров сводятся к проблемам термоокислительной деструкции, инициированной светом, при наличии ряда специфических проблем, относящихся к фотофизике. Приведённые в них неоднозначные выводы основываются на результатах исследований, выполненных в 60--70-х годах прошлого века в связи с попытками использования неорганических добавок (TiO_2, ZnO, Fe_2O_3 и др.) для экранирования разрушающего действия УФ-света на полимерные материалы.

Рэнби Б., Рабек Я. [6] обратили внимание на возможность реализации внутреннего фотоэффекта в полупроводниковом веществе добавок и, как следствие, инициирования фотокаталитических процессов разрушения полимера (эти процессы носят окислительно-восстановительный характер). После обобщения результатов были высказаны гипотезы о трёх возможных механизмах фотоактивированного разрушения нейлона в присутствии диоксида титана: а) свободнорадикального, б) образования ответственных за дальнейшие окислительные реакции пероксидных частиц в присутствии влаги и/или кислорода, в) переноса энергии.

В работах Эгертона [11, 13] содержится важная информация, относящаяся к фотоинициированным процессам. В них показано снижение прочности на разрыв при облучении солнечным или имитирующим его светом для волокон хлопка, нейлона 66, вискозного и ацетатного шёлка с плёнками диоксида титана и оксида цинка. Наиболее заметные эффекты наблюдались при увеличении относительной влажности. Поэтому был сделан вывод о том, что ответственными за разрушение полимеров являются поверхностные реакции, в частности, с водой и кислородом, инициируемые фотовозбуждёнными полупроводниками.

Нано-композиты на основе органических полимеров быстро вытесняют из многих сфер применения традиционные материалы: стали, металлы, дерево, керамику и пр. Более того, им нет равных в таких областях как космонавтика, автомобилестроение, медицина [12]. Можно также заметить, что поверхностно модифицированные нанокомпозитные полимеры исследуются и используются как фотокатализаторы окислительного разложения органических загрязнителей воды и воздуха [16, 17]. Ещё один аспект применения этих материалов состоит в том, что при введении значительных концентраций фотоактивного пигмента (частиц оксидов) и при достаточных больших световых экспозициях может быть достигнута полная деградация структуры полимера. Такой подход используется для создания «экологичных» упаковочных материалов, разрушающихся под действием факторов окружающей среды (солнечного света, влажности, кислорода воздуха) и ликвидации полимерных отходов [18]

Нельзя сказать, что механизмы деградации окончательно определены, предполагается как термическое разрушение за счёт выделившегося тепла в результате превращения поглощённого света введёнными частицами (фототермический путь), так и выше рассмотренный фотокаталитический путь. Изучая опубликованные экспериментальные данные о воздействии солнечного излучения на нанокомпозитные полимеры, мы обнаружили небольшую группу публикаций [6, 19, 20], в которых представлено изменение прочностных характеристик подобных материалов в зависимости от времени воздействия светового излучения без полного их разрушения. Физико-химические механизмы процессов даются очень приблизительно, а их математические модели вовсе отсутствуют. Понятно, что корректное физическое описание и математическое моделирование начальных стадий фотостимулированной деградации могли бы дать ценную базовую информацию для создания новых нанокомпозитных полимеров. При этом, возможно решение двух противоположных задач: создание стабильных конструкционных материалов, и создание легко разрушаемых под воздействием факторов окружающей среды потребительских полимеров.

2. ФОТОДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРОВ И УСТАЛОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Сравним процессы фотодеградации полимерных нано-композитов с фотоактивными компонентами и многоцикловую усталость металлов. С одной стороны, в случае полимерных нано-композитов частицы фотокатализатора можно рассматривать как точки возникновения дислокаций, которые порождают концентрации напряжений. Но с другой стороны, внутри абстрактного металлического образца всегда присутствуют местные дислокации, из-за которых структура материала искажается. При приложении внешней циклической нагрузки происходит перемещение дислокаций и при некотором критическом значении касательных напряжений появляются новые дислокации и зарождаются первичные микроскопические трещины [22]. В конце концов, в высоконапряженной области образуется усталостная макротрещина, которая постепенно увеличивается, пока не произойдет разрушение материала [23, 24]. В настоящее время существует несколько теорий усталостного разрушения. Однако, теоретически и экспериментально показано, что в любом случае одним из основных факторов, приводящих к возникновению и развитию усталостных трещин являются локальные концентрации напряжений [7].

Будем предполагать, что процессы фотодеградации, происходящие под воздействием солнечного света в полимерных нано-композитах, содержащих фотоактивные компоненты, в определённой степени аналогичны усталостным

изменениям, которые происходят в металлах с концентрациями напряжений при их многоцикловом нагружении.

Частный случай фотодеградации полимеров, содержащих фотокатализаторы, связанный только с изменением их прочности можно назвать «фотокаталитической усталостью». На справедливость такого определения указывает подобие экспериментальных кривых для процессов фотодеградации полимеров с фотокаталитическими добавками [19, 20] и «кривых Вёлера» многоцикловой усталости металлов [26-28, 30].

Рассмотрим несколько примеров исследования прочности нанополимеров с фотокаталитическими добавками.Камраннежад (Kamrannejad) с соавторами в [18] привели данные исследования фотокаталитической деградации фотокомпозитных плёнок на основе полипропилена с углеродным покрытием и наночастицами TiO_2. Образцы пленок толщиной 140 мкм были приготовлены горячим прессованием нано-композита и рассматривались авторами как двумерные объекты без учёта анизотропии [18]. Результаты испытаний показали уменьшение величины прочности на разрыв. Фотокаталитические свойства TiO_2 (внутренний фотоэффект на полупроводнике) вызывают реакции разрыва цепочек, как следствие ─ образование поперечных связей и, в конечном счёте, разрушение полипропилена. Авторы также показали, что присутствие частиц углерода (предполагаемые ловушки фотогенерированных носителей заряда) может снижать степень деградации [18]. Аналогичные результаты для полипропилена получены Винер (Wiener) с соавторами [20], которые измеряли его прочность на растяжение при разных экспозициях УФ-облучения. При помощи электронной микроскопии производилась визуализация частиц TiO_2 и оценивалась шероховатость поверхности волокон. Было отмечено, что нано-частицы TiO_2 повреждают поверхность волокон полипропилена; наблюдалось увеличение шероховатости поверхности за счет её локального разложения. Авторы делают вывод, что при облучении ультрафиолетовый свет глубоко проникает в полимерную массу и состав полимера изменяется в результате химической реакции, что вызывает снижение механической прочности волокон. При добавлении нано-частиц TiO_2 поглощение УФ-света на поверхности волокон становится более эффективным, что увеличивает уровень их повреждения [20]. Поведение полипропилена, как обработанного TiO_2, так и необработанного TiO_2 одинаково; УФ-облучение вызывает снижение его прочности (см. таблицу 1).

Таблица 1 - Значение нагрузки в момент разрыва волокна (прочности на разрыв) (в Ньютонах) полипропиленовых волокон как функции от времени облучения (в минутах)

Минуты	Максимальная нагрузка для волокон полипропилена без TiO_2	Максимальная нагрузка для волокон полипропилена с TiO_2
0	24,55	25,00
30	24,55	24,77
60	24,50	24,53
90	24,45	24,30
120	24,30	23,82
150	24,05	23,34
180	23,80	22,87
210	23,45	22,39
240	22,90	21,91
270	22,35	21,41
300	21,80	20,96
330	21,33	20,47
360	20,86	20,00
390	20,39	19,70
420	19,92	19,40
450	19,45	19,10
480	18,92	18,80
510	18,40	18,50
540	17,85	18,20
570	17,20	17,90
600	16,60	17,60

Кроме полипропилена рассматривались волокна полиэстера, для него также характерно снижение прочности при УФ-облучении, которое наблюдалась на образцах с нано-частицами TiO_2 и без них (см. таблицу 2).

Таблица 2 - Значение нагрузки в момент разрыва волокна (прочности на разрыв) (в Ньютонах) волокон полиэстера как функции от времени облучения (в минутах)

Минуты	Максимальная нагрузка для волокон полиэстера без TiO_2	Максимальная нагрузка для волокон полиэстера с TiO_2
0	9,250	7,450
30	9,000	7,400
60	8,785	7,350
90	8,550	7,300
120	8,325	7,225
150	8,100	7,150
180	7,990	7,075
210	7,880	7,010
240	7,770	6,910
270	7,660	6,810
300	7,550	6,710
330	7,470	6,610
360	7,390	6,510
390	7,310	6,410
420	7,240	6,310
450	7,240	6,200
480	7,240	6,090
510	7,239	5,980
540	7,239	5,870
570	7,239	5,760
600	7,239	5,650

3. ВЫВОД УРАВНЕНИЯ «ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ УСТАЛОСТИ»

Будем рассматривать только симметричное многоцикловое нагружение, когда максимальные значения напряжения σ_{max} при растяжении одномерного образца и при сжатии равны по модулю и противоположны по знаку.

В теории усталости металлов и сталей под многоцикловой усталостью понимаются процессы при которых каждый цикл нагружения происходит в пределах упругого деформирования, $\sigma_{max} < \sigma_t$, где σ_t — предел текучести.

Введем R, как отношение максимальных напряжений при растяжении и сжатии, тогда для симметричного многоциклового нагружения $R = -1$.

Экспериментально установлено, что для большинства материалов существует такое значение максимального напряжения, при котором материал выдерживает неограниченное число циклов нагружения. Такое напряжение называется пределом неограниченной выносливости, и обозначается σ_R. Пределом ограниченной выносливости называется максимальное напряжение, при котором образец материала выдерживает N циклов нагружения. Для случая симметричного нагружения используется следующее обозначение предела ограниченной выносливости $(\sigma_{-1})_N$, т.е. образец выдерживает N циклов симметричного нагружения при максимальном напряжении (σ_{-1}). Ещё одной важной величиной является предел ограниченной выносливости для базовой долговечности, когда число циклов известно заранее (обычно 10^7 циклов). В этом случае для симметричного нагружения используется обозначение σ_{-1}.

Результаты испытаний на многоцикловую усталость принято представлять графически в виде кривой усталости (кривой Вёлера). Она аппроксимирует экспериментальные точки, имеющие две координаты на декартовой плоскости. По оси абсцисс — число циклов нагружения, которое выдержал образец до разрушения. По оси ординат — значения пределов ограниченной выносливости (максимальное значение нагрузки в цикле, при которой испытывается образец).

Обычно для вывода уравнения многоцикловой усталости используются одна из трёх моделей: одночленная, двучленная, либо экспоненциальная. Для случая с учётом концентрации напряжений, эти модели имеют следующий вид [7]:

$$\sigma(N) = C\frac{x}{x+y}, \qquad \sigma(N) = 1 - C\frac{y}{x}, \qquad \sigma(N) = 1 - exp\left(-C\frac{x}{y}\right),$$

где $x = lg^{\gamma}N$, $y = (\alpha_{\sigma} - 1)^{\beta}$, α_{σ} — теоретический коэффициент концентрации напряжений, γ, β — экспериментальные параметры.

В работе [7] рассматривается уравнение кривой многоцикловой усталости образцов с концентрацией напряжений на основе одночленной модели. Полученное уравнение окончательно имеет следующий вид:

$$(\sigma_{-1_K})_N = \frac{(\sigma_{-1})_N\left(C\sqrt{\alpha_{\sigma}-1}+lg^{\gamma}N\right)}{\alpha_{\sigma}\, lg^{\gamma}N + C\sqrt{\alpha_{\sigma}-1}} \tag{1}$$

где $(\sigma_{-1_K})_N$ — предел ограниченной выносливости образцов с концентрацией напряжений, $(\sigma_{-1})_N$ — предел ограниченной выносливости «гладких образцов» (без концентрации напряжений).

Эмпирическое уравнение для «гладких образцов» (без концентрации напряжений) имеет вид:

$$(\sigma_{-1})_N = \sigma_{-1}\left(A + Blg^{-k}N\right), \tag{2}$$

где σ_{-1} — предел выносливости «гладких образцов» для базовой долговечности и *A, B, k* — экспериментальные параметры.

Возможным подходом к математическому моделированию фотокаталитической усталости полимерных нано-композитов с фотоактивными компонентами может быть использование уравнений (1) и (2), в которых количество циклов нагружения заменяется на время освещения.

Обозначим как $S_K(t)$ прочность на разрыв волокна полимерного нано-композита фиксированного диаметра (фиксированной толщины для нано-плёнки) с фотоактивными компонентами при времени экспозиции ***t*** и некотором фиксированном значении освещенности E_0**.** Обозначим $S_0(t)$ — прочность на разрыв такого же волокна и при тех же условиях, но без фотоактивных добавок, и через *S* будем обозначать его прочность на разрыв в момент времени $t = 0$.

Важное замечание. Обычно при моделировании многоцикловой усталости металлов и сталей значение аргумента десятичного логарифма в уравнениях (1) и (2) изменяется в пределах $10^4 - 10^7$, а нашем случае максимальное значение времени экспозиции не превосходит 600 минут. Поэтому, необходимо произвести корректировку масштабов и ввести ещё один экспериментальный параметр t_0, который добавляется к аргументу десятичного логарифма. С учётом данного замечания и по аналогии с (1) выпишем уравнение кривой «прочность-время освещения», которая будет определять фотокаталитическую усталость для полимерных нано-композитов с фотоактивными компонентами.

$$S_K(t) = \frac{S_0(t)\left(c\sqrt{\alpha-1}+lg^{\gamma}(t_0+t)\right)}{\alpha\, lg^{\gamma}(t_0+t) + c\sqrt{\alpha-1}} \tag{3}$$

По аналогии с (2) уравнение изменения прочности для этого же полимера, при тех же параметрах облучения, но без фотоактивных нано-частиц будет иметь вид:

$$S_0(t) = S\left(a + b\, lg^{-k}(t_0 + t)\right) \tag{4}$$

Подставляя (4) в уравнение (3) и заменяя *S* на $\hat{S}$, где $\hat{S} = \bar{S} + \frac{|S-\bar{S}|}{2}$, а $\bar{S}$ — прочность на разрыв полимера с фотоактивными нано-частицами в момент времени $t = 0$, получим:

$$S_K(t) = \frac{\hat{S}\left(a + b\, lg^{-k}(t_0+t)\right)\left(c\sqrt{\alpha-1}+lg^{\gamma}(t_0+t)\right)}{\alpha\, lg^{\gamma}(t_0+t) + c\sqrt{\alpha-1}} \tag{5}$$

где α — коэффициент концентрации напряжений, порождаемый фотоактивными компонентами; a, b, c, k, γ, t_0 — экспериментальные параметры, характеризующие конкретный тип полимера.

4. ВЫЧИСЛЕНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ–КАРЛО ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЙ АППРОКСИМАЦИИ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПРОЧНОСТИ

Для определения значений экспериментальных параметров и коэффициента концентрации напряжений в уравнениях (4) и (5), используем методологию методов Монте−Карло.

Будем рассматривать нахождение минимума неотрицательной трансцендентной функции многих переменных. Необходимость решения такой проблемы возникает, например, при аппроксимации методом наименьших квадратов экспериментальных точек в некотором классе нелинейных функций многих переменных. Подобного рода задачи оказываются весьма сложными и одним из способов их решения может быть вариант метода Монте–Карло, в котором используется алгоритм простого случайного поиска, когда неизвестные параметры трансцендентной функции равномерно распределены в некоторой области многомерного евклидова пространства

Вычислительная схема заключается в решении экстремальной задачи нахождения минимума неотрицательной трансцендентной функции семи переменных, которая является относительным среднеквадратичным отклонением расчётных значений прочности полимерного нанокомпозита от соответствующих экспериментальных значений.

В качестве критерия точности аппроксимации экспериментальных значений прочности будем использовать относительное среднеквадратичное отклонение (случайную ошибку модели):

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{m-1}\sum_{t=1}^{m}\left(\frac{\sigma_t^e-\sigma_t^c}{\sigma_t^e}\right)^2}\ , \qquad (6)$$

где m — число экспериментов, σ_t^e — экспериментальные значения прочности и σ_t^c — расчётные значения прочности [7].

При известных из эксперимента значениях прочности, δ можно рассматривать как функцию семи переменных

$$\delta = \delta(\alpha, a, b, c, k, \gamma, t_0)$$

так как значения σ_t^c — в формуле (6) вычисляются из (5), т.е.

$$\sigma_t^c = S_K(\alpha, a, b, c, k, \gamma, t_0, t)$$

где t — время, α — коэффициент концентрации напряжений, a, b, c, k, γ, t_0 — экспериментальные параметры модели.

Введем обозначение $\boldsymbol{\Theta} = (\alpha, a, b, c, k, \gamma, t_0)$ и будем различать постоянную $\tilde{\delta}$ — случайную ошибку модели и случайную функцию $\delta(\boldsymbol{\Theta})$ — относительное стандартное отклонение.

Для определения значений экспериментальных параметров и значения коэффициента концентрации напряжений из уравнения (5) необходимо решить экстремальную задачу нахождения минимума неотрицательной функции $\delta(\boldsymbol{\Theta})$.

Обозначим через X решение этой задачи, тогда

$$X = \underset{\boldsymbol{\Theta}}{\operatorname{argmin}}\ \delta(\boldsymbol{\Theta})$$

Применим вариант метода Монте−Карло, основанный на алгоритме простого случайного поиска, когда неизвестные параметры $\boldsymbol{\Theta}$ функций $\delta(\boldsymbol{\Theta})$ равномерно распределены в некоторой области евклидова пространства $\mathbb{E}^7$.

В каждом эксперименте метода Монте-Карло компоненты случайного вектора $\boldsymbol{\Theta}$ задаются с помощью генератора псевдослучайных чисел. Зададим начальное значение $\tilde{\delta}_0$ случайной ошибки модели и вычислим относительное стандартное отклонение $\delta(\boldsymbol{\Theta})$ при фиксированных компонентах случайного вектора $\boldsymbol{\Theta}$. Если $\delta(\boldsymbol{\Theta})$ меньше текущего значения случайной ошибки модели, мы заменим $\tilde{\delta}_0$ на $\tilde{\delta}_1 = \delta(\boldsymbol{\Theta})$. Снова вычисляем случайный вектор $\boldsymbol{\Theta}$ с помощью генератора псевдослучайных чисел и определяем новое значение относительного стандартного отклонения $\delta(\boldsymbol{\Theta})$. Если $\delta(\boldsymbol{\Theta})$ меньше, чем $\tilde{\delta}_1$, заменяем $\tilde{\delta}_1$ на $\tilde{\delta}_2 = \delta(\boldsymbol{\Theta})$ и т. д. Таким образом, получаем строго монотонно убывающую последовательность $\tilde{\delta}_0 > \tilde{\delta}_1 > \cdots > \tilde{\delta}_n > \cdots$ случайных ошибок

модели. Этой последовательность соответствует монотонно убывающей последовательности множеств $Q_0 \supset Q_1 \supset \cdots \supset Q_n \supset \cdots$

Любое $Q_n \subset \mathbb{E}^7$ и $Q_n = \{\boldsymbol{\Theta} | \delta(\boldsymbol{\Theta}) < \delta_n\}$. Очевидно, что для $\forall n : Q_n \supset Q_{n+1}$, потому что если $\delta(\boldsymbol{\Theta}) < \delta_{n+1}$, то тем более $\delta(\boldsymbol{\Theta}) < \delta_n$.

При каждом эксперименте метода статистических испытаний компоненты случайного вектора $\boldsymbol{\Theta}$ задаются с помощью генератора псевдослучайных чисел. Последовательность случайных ошибок модели $\tilde{\delta}_0 > \tilde{\delta}_1 > \cdots > \tilde{\delta}_n > \cdots$ ограничена снизу, например нулём. Если ввести ограничение по времени для подбора компонент $\boldsymbol{\Theta}$, то всегда можно определить минимальное значение данной последовательности δ_{min}. Этому значению случайной ошибки модели будет соответствовать множество $Q_{min} = \{\boldsymbol{\Theta} | \delta(\boldsymbol{\Theta}) < \delta_{min}\}$, которое по построению не пусто.

Строго говоря, для получения решения задачи нахождения минимума неотрицательной функции $\delta(\boldsymbol{\Theta})$ методом Монте−Карло, необходимо произвести серию статистических испытаний (например, 50 раз) при минимальном значении случайной ошибки модели. Затем вычислить коэффициент концентрации напряжений α, и экспериментальные параметры a, b, c, k, γ, t_0 как среднее арифметическое соответствующих компонент случайного вектора $\boldsymbol{\Theta} \in Q_{min}$.

У решаемой задачи есть одна особенность. Для определения неизвестных параметров функции $\delta = \delta(\alpha, a, b, c, k, \gamma, t_0)$ можно использовать два набора экспериментальных данных: значение прочности нано-полимера без фотокатализатора TiO_2 и значение прочности этого же полимера с фотокаталитическими добавками TiO_2.

Выбрав набор данных со значениями прочности нано-полимера без TiO_2, можно вычислить расчётные значения прочности σ_t^c, используя формулу (4) и тем самым, используя описанный выше алгоритм, определить значения экспериментальных параметров a, b, k, t_0. Значения k и t_0 вычисляются как натуральные числа, а параметры a и b — как рациональные с точностью до четвёртого знака в дробной части.

После этого можно окончательно решить задачу нахождения минимума неотрицательной трансцендентной функции семи переменных $\delta(\boldsymbol{\Theta})$.

Выбирается набор данных, содержащих значения экспериментальной прочности σ_t^e для нано-полимера с фотоактивными частицами TiO_2. Для вычисления расчётных значений прочности σ_t^c используется формула (5), при условии, что параметры a, b, k, t_0 уже известны. На заключительном этапе решения экстремальной задачи вычисляются значения экспериментальных параметров c, γ и коэффициент концентрации напряжений α. Показатель степени γ принимает натуральные значения, а α, c — рациональные с точностью до четвёртого знака после запятой.

В рассматриваемом случае задача нахождения глобально минимума остается открытой, поэтому можно принять соглашение, что если значение случайной ошибки модели не превышает $3 - 4\ \%$, то результаты аппроксимации экспериментальных значений прочности σ_t^e нанополимеров с фотоактивными добавками можно признать вполне удовлетворительными, даже если вычисленные значения компонент вектора $\boldsymbol{\Theta} \in Q_{min}$ соответствуют локальному минимуму, не являющемуся глобальным.

5. УРАВНЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ УСТАЛОСТИ.

Феноменологические модели описывают эмпирические отношения явлений друг с другом, таким образом, что они согласуются с фундаментальной теорией, но не выводятся из нее напрямую. В нашем случае проверка адекватности математической модели «фотокаталитической усталости» возможна при сравнении результатов численного моделирования с результатами реальных фотофизических экспериментов. В качестве модельных данных рассмотрим оцифрованные графики уменьшения прочности на разрыв для увлажнённых волокон полипропилена и полиэстера (таблицы 1 и 2) из статьи Винер (Wiener) с соавторами [20].

5.1. Феноменологическое уравнение для полипропилена.

Используя табличные данные для полипропиленовых волокон без TiO_2 (таблица 1) и уравнение (4) определим экспериментальные параметры a, b, k, t_0.

На первом этапе проведения стохастических испытаний производиться последовательное уменьшение значений случайной ошибки модели $\tilde{\delta}$. При этом происходит стабилизация значений параметров $k = 4$ и $t_0 = 38$.

По мере дальнейшего уменьшения случайной ошибки модели она достигает своего минимально возможного значения $\tilde{\delta} = 0{,}0387$. Результаты испытаний при указанном значении $\tilde{\delta}$ дают незначительные вариации случайных значений параметров a и b. При многократном проведении стохастических испытаний (50 раз) средние значения этих параметров соответственно равны: $a = 0{,}1212$ и $b = 5{,}8923$. График кривой аппроксимирующей модельные значения прочности полипропилена без TiO_2, при указанных выше значениях параметров a, b, k, t_0 приведён на рисунке 1.

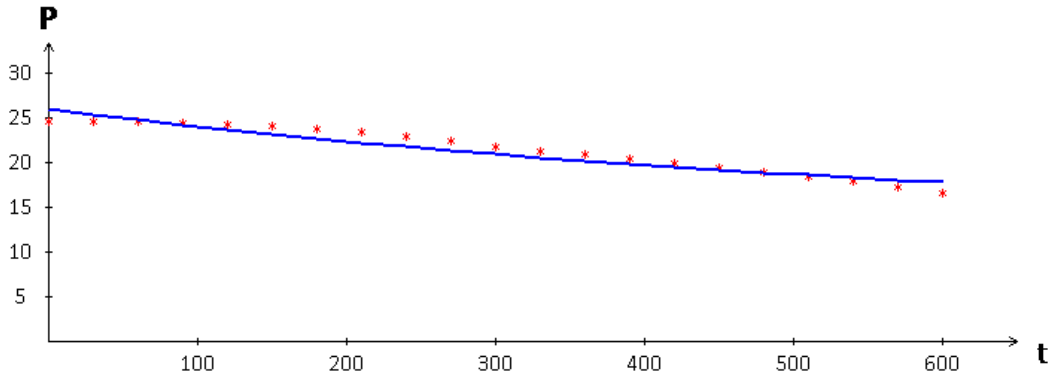


Рисунок 1 - Прочность (ось ординат) на разрыв полипропиленовых волокон без TiO_2 как функция времени облучения (ось абсцисс). Звёздочки на графике ─ модельные данные, кривая линия ─ результаты аппроксимации модельных данных уравнением (4), коэффициенты которого полученные методом Монте--Карло.

Звёздочки на графике --- модельные данные, кривая линия --- результаты аппроксимации модельных данных уравнением (4), коэффициенты которого полученные методом Монте--Карло.

После подстановки полученных значений параметров a, b, k, t_0 в формулу (5) она примет следующий вид:

$$S_K(t) = \frac{\hat{S}\left(0{,}1212+5{,}8923\ lg^{-4}(38+t)\right)\left(c\sqrt{\alpha-1}+lg^{\gamma}(38+t)\right)}{\alpha\ lg^{\gamma}(38+t)+c\sqrt{\alpha-1}} \qquad (7)$$

На втором этапе проведения стохастических испытаний можно перейти к определению окончательно вида уравнения кривой «фотокаталитической усталости» для полипропиленовых волокон с нано-частицами фотокатализатора TiO_2.

При последовательном уменьшении значений случайной ошибки модели $\tilde{\delta}$ происходит стабилизация значения показателя степени $\gamma = 1$.

Дальнейшие статистические испытания проводятся при фиксированном значении параметра $\gamma = 1$ и последовательном уменьшении случайной ошибки модели до значения $\tilde{\delta} = 0{,}0121$. При этом вычислительные эксперименты дают незначительные вариации значений параметра c и коэффициента концентрации напряжений α. При многократном проведении стохастических испытаний (50 раз) средние значения этих величин соответственно равны: $c = 49{,}2554$ и $\alpha = 1{,}8662$.

Подставив эти значения в формулу (7) получим окончательный вид уравнения кривой «фотокаталитической усталости» для модельных значений прочности полипропиленовых волокон с нано-частицами фотокатализатора TiO_2

$$S_K(t) = \frac{\hat{S}\left(0{,}1212+5{,}8923\ lg^{-4}(38+t)\right)\left(45{,}8419+lg(38+t)\right)}{1{,}8662\ lg(38+t)+45{,}8419} \qquad (8)$$

График кривой, аппроксимирующей модельные значения прочности полипропилена с нано-частицами фотокатализатора TiO_2 при указанных выше значениях экспериментальных параметров, приведён на рисунке 2.

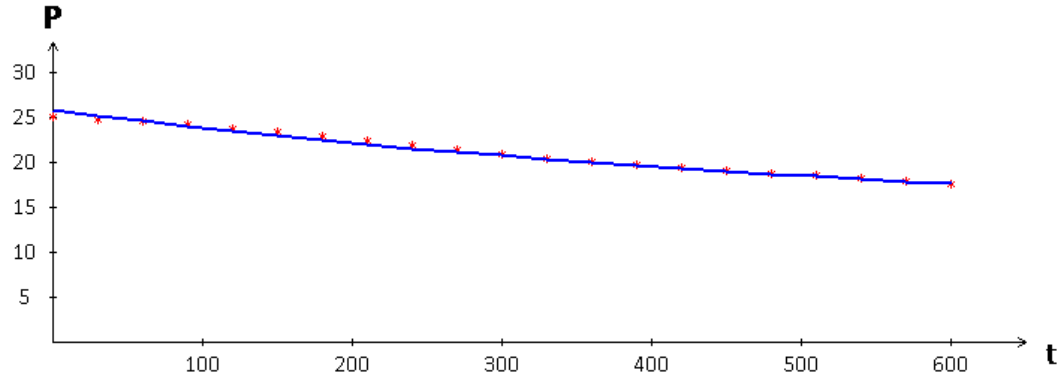


Рисунок 2 - Прочность (ось ординат) на разрыв полипропиленовых волокон с частицами фотокатализатора TiO_2 как функция времени облучения (ось абсцисс). Звёздочки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (8), коэффициенты которого полученные методом Монте--Карло.

Звёздочки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (8), коэффициенты которого полученные методом Монте−Карло.

5.2. Феноменологическое уравнение для полиэстера.

Используя табличные данные для волокон полиэстера без TiO_2 (таблица 2) и уравнение (4) определим экспериментальные параметры a, b, k, t_0.

На первом этапе проведения стохастических испытаний производиться последовательное уменьшение значений случайной ошибки модели $\tilde{\delta}$. При этом происходит стабилизация значений параметров $k = 4$ и $t_0 = 39$.

По мере дальнейшего уменьшения случайной ошибки модели она достигает своего минимально возможного значения $\tilde{\delta} = 0{,}0211$. Результаты испытаний при указанном значении $\tilde{\delta}$ дают незначительные вариации случайных значений параметров a и b. При многократном проведении стохастических испытаний (50 раз) средние значения этих параметров соответственно равны: $a = 0{,}3676$ и $b = 3{,}8004$. График кривой аппроксимирующей модельные значения прочности полиэстера без TiO_2, при указанных выше значениях параметров a, b, k, t_0 приведён на рисунке 3.

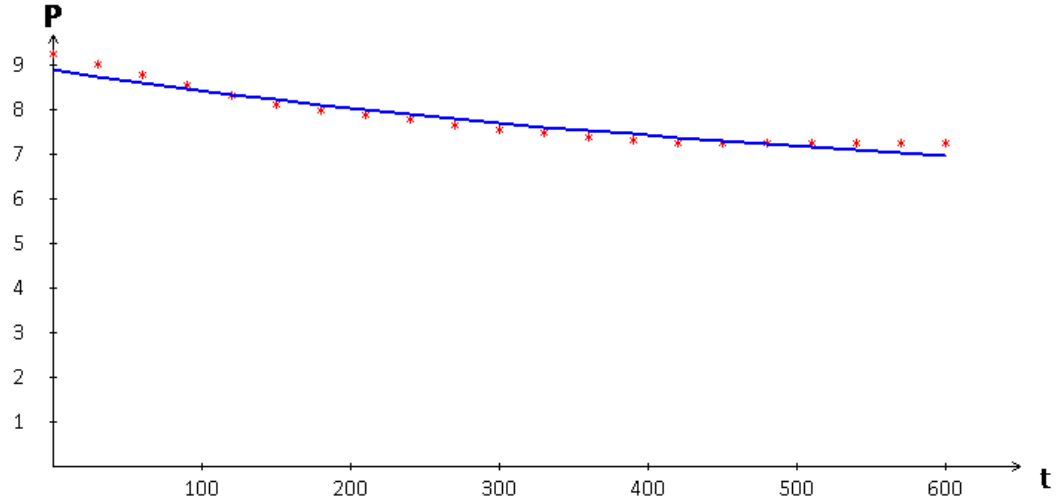


Рисунок 3 - Прочность (ось ординат) на разрыв волокон полиэстера без TiO_2 как функция времени облучения (ось абсцисс). Звёздочки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (4), коэффициенты которого полученные методом Монте--Карло

Звёздочки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (4), коэффициенты которого полученные методом Монте--Карло.}

После подстановки полученных значений параметров a, b, k, t_0 в формулу (5) она примет следующий вид:

$$S_K(t) = \frac{\hat{S}\left(0{,}3676+3{,}8004\ lg^{-4}(39+t)\right)\left(c\sqrt{\alpha-1}+lg^{\gamma}(39+t)\right)}{\alpha\ lg^{\gamma}(39+t)+c\sqrt{\alpha-1}} \quad (9)$$

На втором этапе проведения стохастических испытаний можно перейти к определению окончательно вида уравнения кривой «фотокаталитической усталости» для полипропиленовых волокон с нано-частицами фотокатализатора TiO_2.

При последовательном уменьшении значений случайной ошибки модели $\tilde{\delta}$ происходит стабилизация значения показателя степени $\gamma = 2$.

Дальнейшие статистические испытания проводятся при фиксированном значении параметра $\gamma = 2$ и последовательном уменьшении случайной ошибки модели до значения $\tilde{\delta} = 0{,}01985$. При этом вычислительные эксперименты дают незначительные вариации значений параметра c и коэффициента концентрации напряжений α. При многократном проведении стохастических испытаний (50 раз) средние значения этих величин соответственно равны: $c = 6{,}3235$ и $\alpha = 2{,}4885$.

Подставив эти значения в формулу (9) получим окончательный вид уравнения кривой «фотокаталитической усталости» для модельных значений прочности волокон полиэстера с нано-частицами фотокатализатора TiO_2

$$S_K(t) = \frac{\hat{S}\left(0{,}3676+3{,}8004\ lg^{-4}(39+t)\right)\left(7{,}7149+lg^{2}(39+t)\right)}{2{,}4885\ lg^{2}(39+t)+7{,}7149} \quad (10)$$

График кривой, аппроксимирующей модельные значения прочности полиэстера с нано-частицами фотокатализатора TiO_2 при указанных выше значениях экспериментальных параметров, приведён на рисунке 4.

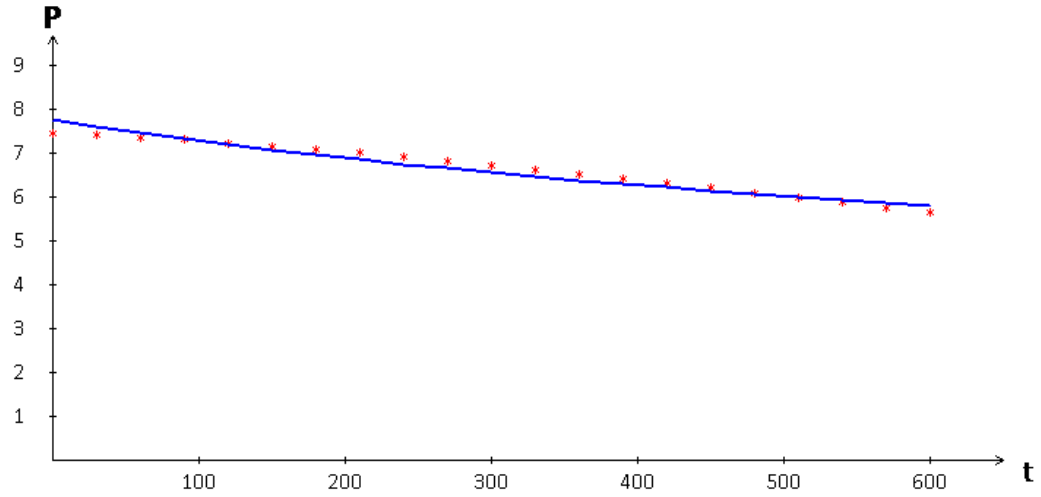


Рисунок 4 - Прочность (ось ординат) на разрыв волокон полиэстера с нано-частицами фотокатализатора TiO_2 как функция времени облучения (ось абсцисс). Звёздочки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (10), коэффициенты которого полученные методом Монте--Карло.

Звёздочки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (10), коэффициенты которого полученные методом Монте--Карло.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Феноменологические уравнения фотокаталитической усталости полипропилена и полиэстера с фотоактивными частицами TiO_2 демонстрируют, что предложенная математическая модель является адекватной для этих материалов. Относительное среднеквадратичное отклонение (случайная ошибка модели) для полипропилена составляет $1{,}21\%$, для полиэстера — $1{,}99\%$. Принципиальным является то, что их прочность монотонно убывает при увеличении времени экспозиции.

Отметим, что в статье [20] кроме полипропилена и полиэстера приводятся данные о прочности на растяжение волокон из хлопка и полиамида при разных экспозициях УФ-облучения.

Из текста следует, что введение частиц TiO_2 приводит к некоторому упрочнению образцов волокон хлопка в первые часы облучения, и только после 300 минут облучения наблюдается снижение прочности хлопкового волокна. В случае полиамида поведение образцов аналогично поведению хлопковых волокон. При УФ-облучении до 300 минут прочность полиамидных волокон увеличивается, но при увеличении времени экспозиции она начинает снижаться. Следует однако отметить, что прочность образца полиамида после УФ-облучения в течение 600 минут больше, чем у образца до облучения. Воздействие ультрафиолета на образцы полиамида, содержащие нано-TiO_2, аналогично влиянию на волокна хлопка.

Другими словами, у хлопка и полиамида на начальном этапе облучения прочность на разрыв увеличивается, а затем снижается, т.е. нарушается монотонность функции прочности, что не учитывает предложенная выше математическая модель построения функциональной зависимости прочности на разрыв от времени облучения. Однако, попробуем применить построенную модель, чтобы оценить влияние первичного упрочнения на общий процесс деградации полимера.

В качестве примера рассмотрим волокна полиамида. В таблице 3 приведены данные об изменении их прочности на разрыв.

Таблица 3 - Значение нагрузки в момент разрыва волокна (прочности на разрыв) (в Ньютонах) волокон полиамида как функции от времени облучения (в минутах)

Минуты	Максимальная нагрузка для волокон полиамида без TiO_2	Максимальная нагрузка для волокон полиамида с TiO_2
0	3,250	3,450
30	3,500	3,650
60	3,750	3,825
90	3,900	3,950
120	4,050	4,100
150	4,200	4,200
180	4,300	4,300
210	4,400	4,375
240	4,505	4,400
270	4,600	4,375
300	4,650	4,300
330	4,700	4,250
360	4,700	4,150
390	4,650	4,100
420	4,600	3,975
450	4,550	3,850
480	4,500	3,725
510	4,445	3,550
540	4,375	3,400
570	4,300	3,150
600	4,200	2,900

Используя значения прочности для волокон полиамида без TiO_2 и уравнение (4) определим экспериментальные параметры a, b, k, t_0. На первом этапе проведения стохастических испытаний производиться последовательное уменьшение значений случайной ошибки модели $\tilde{\delta}$. При этом происходит стабилизация значений экспериментальных параметров $k = 9$ и $t_0 = 39$.

По мере дальнейшего уменьшения случайной ошибки модели она достигает своего минимально возможного значения $\tilde{\delta} = 0{,}1084$. Результаты испытаний при указанном значении $\tilde{\delta}$ дают незначительные вариации случайных значений параметров a и b. При многократном проведении стохастических испытаний (50 раз) средние значения этих параметров соответственно равны: $a = 1{,}2817$ и $b = 1{,}0190$. Можно сразу обратить внимание на качественное изменение значений

экспериментальных параметров a и b. Параметр a, в отличие от полипропилена и полиэстера принимает значения больше единицы, а b — наоборот практически равен единице. Как следствие резко возрастает погрешность аппроксимации экспериментальных значений прочности. Это хорошо иллюстрирует график кривой для модельных значения прочности полиамида без TiO_2, при указанных выше значениях параметров a, b, k, t_0 (рисунок 5).

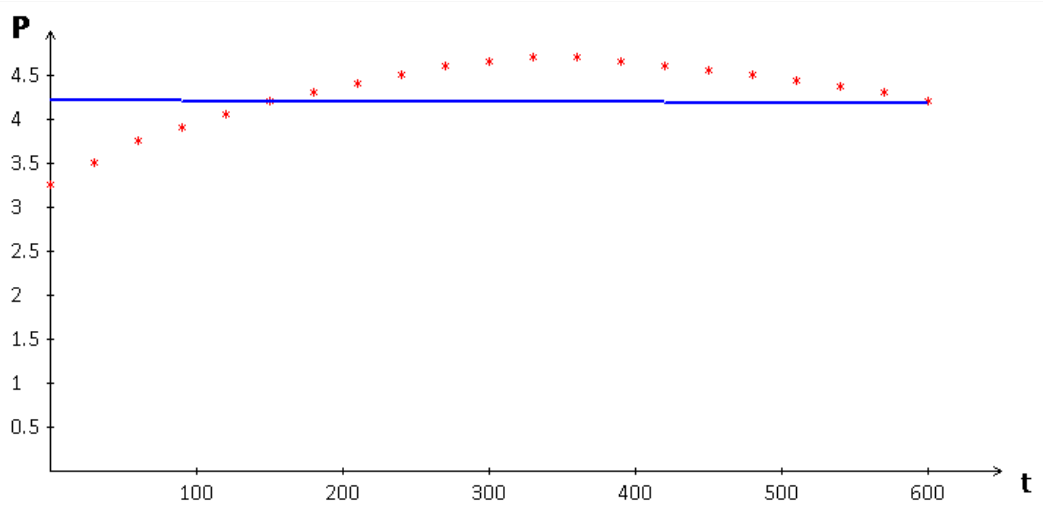


Рисунок 5 - Прочность (ось ординат) на разрыв волокон полиамида с нано-частицами фотокатализатора TiO_2 как функция времени облучения (ось абсцисс). Звёздочки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (4), коэффициенты которого полученные методом Монте--Карло.

Звёздочки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (4), коэффициенты которого полученные методом Монте—Карло.

После подстановки полученных значений параметров a, b, k, t_0 в формулу (5) она примет следующий вид:

$$S_K(t) = \frac{\hat{s}\left(1{,}2817+1{,}019\, lg^{-9}(39+t)\right)\left(c\sqrt{\alpha-1}+lg^{\gamma}(39+t)\right)}{\alpha\, lg^{\gamma}(39+t)+c\sqrt{\alpha-1}} \quad (11)$$

На втором этапе проведения стохастических испытаний, при последовательном уменьшении значений случайной ошибки модели $\tilde{\delta}$ происходит стабилизация значения показателя степени $\gamma = 4$. Дальнейшие статистические испытания проводятся при его фиксированном значении и последовательном уменьшении случайной ошибки модели до значения $\tilde{\delta} = 0{,}1122$. При многократном проведении стохастических испытаний (50 раз) получаем средние значения ещё двух неизвестных величин: $c = 187{,}5523$ и $\alpha = 17{,}3862$, которые на порядок отличаются от соответствующих значений для полипропилена и полиэстера. Подставив эти значения в формулу (11) получим окончательный вид уравнения для модельных значений прочности волокон полиамида с нано-частицами фотокатализатора TiO_2.

$$S_K(t) = \frac{\hat{s}\left(1{,}2817+1{,}019\, lg^{-9}(39+t)\right)\left(759{,}2093+lg^{4}(39+t)\right)}{17{,}3862\, lg^{4}(39+t)+759{,}2093} \quad (12)$$

График кривой аппроксимирующей модельные значения прочности полиамида с нано-частицами фотокатализатора TiO_2, при указанных выше значениях экспериментальных параметров приведён на рисунке 6.

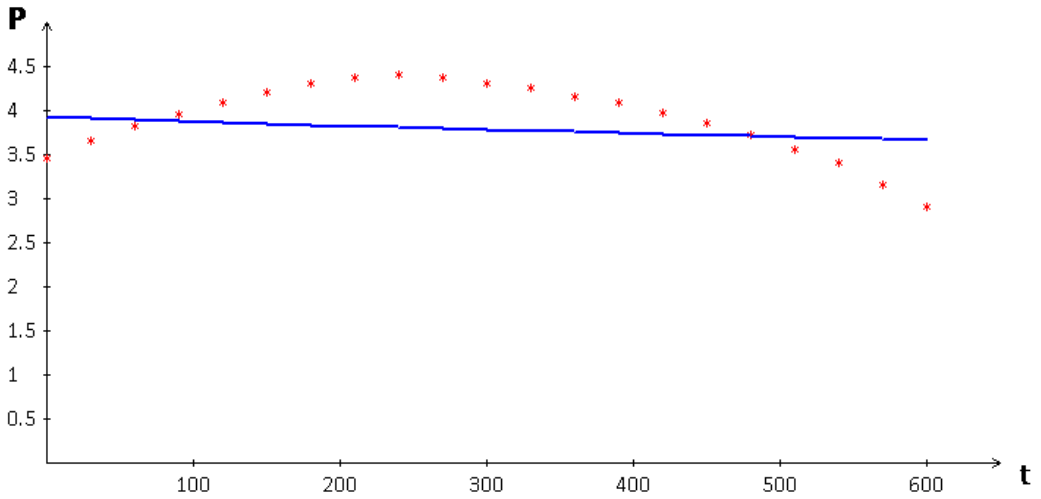


Рисунок 6 - Прочность (ось ординат) на разрыв волокон полиамида с нано-частицами фотокатализатора TiO_2 как функция времени облучения (ось абсцисс). Звёздочки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (12), коэффициенты которого полученные методом Монте--Карло.

В рассмотренном случае погрешность аппроксимации превышает 10%, что говорит о необходимости дальнейшего уточнения математической модели «фотокаталитической усталости» полимерных нано-композитов с фотоактивными добавками, для материалов со свойством кратковременного упрочнения при облучении светом.

Возникшую проблему, связанную с феноменом кратковременного упрочнения полимеров при облучении светом, можно попытаться решить двумя способами. Либо изменить с самого начала одночленную модель на двучленную в виде разности, в которой уменьшаемое сначала быстро возрастает, а потом его рост замедляется; вычитаемое же медленно возрастает, так что их разность до какого-то момента больше единицы, а затем эта разность становиться меньше единицы и очень медленно убывает как сомножитель одночленной модели. Либо возможен другой подход, при котором в фотофизическом эксперименте выбирается гораздо более длительный промежуток экспозиции, т.е. облучение полимера должно быть таким по продолжительности, чтобы время периода упрочнения было незначительным по сравнению с общим временем экспозиции.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В научной литературе есть статьи и монографии об усталости пластмасс и полимеров, но их содержание носит справочный характер и они предназначены для рабочего процесса инженеров и ученых, занимающихся производством и проектированием изделий из полимеров. Основное внимание уделяется уменьшению механического износа и усталости при проектировании соответствующих изделий. Например, [31] является справочником, который содержат графические и табличные данные, охватывающие механическую усталость и трибологию пластмасс и полимеров. Концепция усталости в этой книге очень проста: если объект подвергается напряжению или деформации, и это повторяется, объект становится слабее; это ослабление пластического материала и называется усталостью. Наше исследование направлено не на изучение механической усталости, а усталости, порождённой фотофизическим воздействием на полимеры, содержащие фотоактивные компоненты. Развитие предложенной модели предполагает её усложнение в том смысле, что формулу, аппроксимирующую экспериментальные точки прочности на разрыв полимерного нано-композита, можно рассматривать как функцию $S(t,d,E)$, зависящую не только от времени, но и от термоупругих эффектов и интенсивности падающего светового потока.

Для уточнения математической модели «фотокаталитической усталости», необходимо проведение собственных фотофизических экспериментов на конкретных

образцах полимерных нано-композитов с различными видами фотокаталитических добавок. Важно подчеркнуть, что при проведении реальных фотофизических экспериментов все результаты носят чётко выраженный статистический характер, так как зависят от индивидуальных особенностей строения каждого образца. Полученные в экспериментах зависимости представляют собой семейства кривых «фотокаталитической усталости», построенных для различных вероятностей изменения внутренней структуры образца. Поэтому, точки кривой, построенной по результатам экспериментов, должны располагаться в некотором доверительном интервале.

Работа была частично поддержана Санкт-Петербургским государственным университетом посредством исследовательского гранта ID 91696387.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков С.М. Метод Монте-Карло и смежные вопросы. М.: Наука. 1975. 472 с.
2. Wöhler A. Über die Festigkeitsversuche mit Eisen und Stahl. Zeitschrift fur Bauwesen. 1870. 20: pp. 73–106.
3. Zepeng Mao, Zhangbin Yanga, Jun Zhang SrTiO3 as a new solar reflective pigment on thecooling property of PMMA-ceramic composites // Ceramics International Volume 45, Issue 13, September 2019, pp. 16078-16087 https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.124.
4. Shuang Shi, Dongya Shen, Tao Xu, Yuqing Zhang Thermal, optical, interfacial and mechanical properties of titanium dioxide/shape memory polyurethane nanocomposites // Composites Science and Technology Volume 164, 18 August 2018, pp. 17–23. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.022.
5. Serpone N., Emeline A.V. Semiconductor Photocatalysis - Past, Present, and Future Outlook J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 5, 673–677 Publication Date:March 1, 2012 https://doi.org/10.1021/jz300071j.
6. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 676 с.
7. Степнов М.Н., Наумкин А.С. Расчетно-экспериментальный метод построения кривых многоцикловой усталости для элементов конструкций с концентрацией напряжений // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2012. № 1. С. 44-49.
8. Wiener J., Chladova A., Shahidi Sh., Peterova L. Effect of UV Irradiation On Mechanical and Morphological Properties of Natural and Synthetic Fabric Before and After Nano-TiO_2 Padding. // Autex Research Journal. 2017. 17(4), pp. 370–378 DOI:http://dx.doi.org/10.1515/aut-2017-0002.
9. Klemchuk P.P. Influence of pigments on the light stability of polymers: A critical review Polymer Photochemistry Volume 3, Issue 1, January 1983, pp. 1-27. DOI:10.1016/0144-2880(83)90042-8.
10. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988, 368 с.
11. Egerton G.S., Shah K.M. The Effect of Temperature on the Photochemical Degradation of Textile Materials Part I: Degradation Sensitized by Titanium Dioxide. Textile Research Journal. 1968. Volume: 38 Issue: 2 pp. 130-135. https://doi.org/10.1177/004051756803800204.
12. Isiaka Oluwole Oladele, Taiwo Fisayo Omotosho, Adeolu Adesoji Adediran. Polymer-Based Composites: An Indispensable Material for Present and Future Applications //International Journal of Polymer Science, vol. 2020, Article ID 8834518, 12 p., https://doi.org/10.1155/2020/8834518}.
13. Egerton G.S. Photosensitizing Properties of Dyes and White Pigments. Nature. 1964. 204, pp. 1153-1155 https://doi.org/10.1038/2041153a0.

14. Hanemann, T.; Szabo D.V. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications. Materials 2010, 3, pp. 3468--3517. https://doi.org/10.3390/ma3063468.

15. H. Ted Chang, Nan Min Wu, Faqing Zhu A Kinetic Model for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in a Thin Film TiO_2 Catalyst, //Water Research 34(2), February 2000, pp. 407--416. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00247-X.

16. Wipada Sanongraj, Yongsheng Chen, John C. Crittenden, Hugo Destaillats, David W. Hand, David L. Perram, Roy Taylor. Mathematical Model for Photocatalytic Destruction of Organic Contaminants in Air //Journal of the Air & Waste Management Association Volume 57, Issue 9, 2007, pp. 1112-1122, Published online: 24 Feb 2012, https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.9.1112.

17. Lee, Q.Y.; Li, H. Photocatalytic Degradation of Plastic Waste: A Mini Review. Micromachines 2021, 12, 907. https://doi.org/10.3390/mi12080907.

18. Mohammad Mehdi Kamrannejad, Amin Hasanzadeha, Nasim Nosoudi, Lee Mai, Ali Akbar Babaluo. Photocatalytic Degradation of Polypropylene TiO_2 Nano-composites Materials // Research-Ibero-American Journal of Materials 2014 Volume: 17 Issue: 4 pp. 1039--1046 http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.267214.

19. Mavric Z., Tomsic B., Simoncic B. Recent advances in the ultraviolet protection finishing of textiles. // Tekstilec. 2018, 61(3) pp. 201--220 DOI: 10.14502/Tekstilec2018.61.201-220.

20. Wiener J., Chladova A., Shahidi Sh., Peterova L. Effect of UV Irradiation On Mechanical and Morphological Properties of Natural and Synthetic Fabric Before and After Nano-TiO_2 Padding. // Autex Research Journal. 2017. 17(4), pp. 370—378.

21. Forsythe, P. J. E. (1953). Exudation of material from slip bands at the surface of fatigued crystals of an aluminium-copper alloy. Nature. 171 (4343), pp. 172–173.

22. Suresh, S. (2004). Fatigue of Materials. Cambridge University Press.

23. Kim, W. H.; Laird, C. (1978). Crack nucleation and stage I propagation in high strain fatigue—II. mechanism. Acta Metallurgica. 26 (5): 789–799. DOI:10.1016/0001-6160(78)90029-9.

24. Rozumek, Dariusz. The Development of Fatigue Cracks in Metals.: Materials Research Proceedings 12 (2019) 124-130. https://doi.org/10.21741/9781644900215-18.

25. Schijve, J. Fatigue of Structures and Materials. Springer,2003. ISBN 978-1-4020-6807-2.

26. Draper, J. (2008). Modern Metal Fatigue Analysis. EMAS. ISBN 978-0-947817-79-4.

27. Suresh, S. (2004). Fatigue of Materials. Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-57046-6.

28. Kim, H. S. (2018). Mechanics of Solids and Fracture, 3rd ed. Bookboon, London. ISBN 978-87-403-2393-1.

29. Journal of machinery manufacture and reliability. 2012. V. 41. № 1. pp. 34-38.

30. Elements of Metallurgy and Engineering Alloys. Edited by F.C. Campbell. ASM International, 2008. 656 p.

31. McKeen L. Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers. 2nd ed. William Andrew, 2009. 463 p.

Глава 22 ПЛАКИРОВАНИЕ ГИБКИМ ИНСТРУМЕНТОМ

Григорович К.В.
ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова,
г. Москва, РФ, grigorov@imet.ac.ru
Платов С.И., Дёма Р.Р.
МГТУ им. Г.И. Носова,
г. Магнитогорск, РФ, psipsi@mail.ru, demarr78@mail.ru
Витязь П.А.
Национальная академия наук Беларуси,
г. Минск, Беларусь, vitiaz@presidium.bas-net.by
Басинюк В.Л., Леванцевич М.А.
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, bats@ncpmm.bas-net.by, levancev@mail.ru

Долговечность и надежность деталей машин, инструмента и другой металлопродукции в значительной мере определяются состоянием их поверхностных слоев, которые являются местом зарождения трещин при нагружении. Качество поверхностного слоя и его структурно-напряженное состояние в основном формируется на последних операциях технологического процесса с помощью различных способов поверхностной обработки (дробеструйной, гидроструйной, пескоструйной и др.). Указанные способы имеют существенные недостатки: низкая производительность, шум, вибрация, тяжелые условия труда. Способ финишной обработки поверхности деталей вращающими проволочными щетками (гибким инструментом) лишен указанных недостатков и давно привлекает внимание исследователей.

В настоящее время можно выделить несколько основных направлений использования проволочного инструмента в технологических процессах металлообработки:

- очистка поверхности изделий от ржавчины, окалины, старых лакокрасочных покрытий и других загрязнений [1,2];
- упрочняющая обработка деталей за счет пластического деформирования поверхности проволочным ворсом [1-4];
- формирование требуемого рельефа поверхности, в том числе декоративного [5-14];
- нанесение металлических и полимерных покрытий (плакирование гибким инструментом (ПГИ) или технология брашинг).

Описание способа плакирования гибким инструментом для обработки металлических изделий, область применения

Технология брашинг основана на механотермическом воздействии специального инструмента с гибкими элементами (обычно металлическая проволочная щетка) на обрабатываемую поверхность. Идея метода была запатентована в 1937 году А.А. Абиндером. Элемент из материала покрытия донора) в виде бруска прижимается к быстровращающейся проволочной щетке и разогревается в зоне контакта. К щетке подводится покрываемый образец и вдавливается в ворс на определенную глубину (натяг). Частички материала покрытия налипают на концы ворсинок и переносятся с бруска-донора на обрабатываемую поверхность. Ударно-скользящее воздействие ворса на деталь приводит к совместной пластической деформации материалов основы и покрытия, что способствует их прочному схватыванию.

Исследование возможностей практической реализации технологии брашинг, математическое моделирование, создание промышленных конструкций плакирующих установок и поиск рациональных режимов обработки были начаты только в 80-х годах 20 века. Большую роль в этом сыграли исследования, выполненные в Магнитогорском государственном техническом университете им. Г.И. Носова под руководством Белевского Л.С., Анцупова В.П., Кадошникова В.И., Завалищина А.Н. и др. [12-13].

Механическое плакирование вращающейся металлической щеткой исследуют и в Тольяттинском государственном университете под руководством Драчева О.И., а также в Московском институте стали и сплавов (работы Тулупова С.А., Смирнова О.М [18]).

Технология брашинг является универсальным методом повышения служебных свойств деталей машин, позволяющий не только упрочнить поверхностный слой изделия, но и сформировать “защитное” покрытие [7-10]. В отличие от напыления, наплавки, диффузионного насыщения, модифицирования, легирования в данном методе не требуется дополнительная подготовка поверхности.

Конструкции гибкого инструмента

Гибкий инструмент представляет собой набор пучков проволоки диаметром 0,05…4 мм зажатый между фланцами [1,7,9]. На рис.1 представлены основные типы конструкций гибкого инструмента.

Для нанесения покрытий по технологии брашинг используются в основном дисковые щетки (рис. 1, *а*). Конструкция на рис. 1, *б* имеет повышенную плотность набивки ворса и высокую жесткость. На рис. 1, *в* представлена конструкция с регулируемой плотностью набивки ворса. Существуют также секционные щетки (рис. 1, *г*), проволока в которых расположена по окружности в виде секций. Это увеличивает энергию удара ворсинок о поверхность изделия. Ленточные щетки (рис. 1, *д*) выполнены в виде эластичной ленты, к которой крепятся колодки с набором рабочих элементов. Благодаря большой длине контакта с обрабатываемой поверхностью ускоряется процесс обработки изделий.

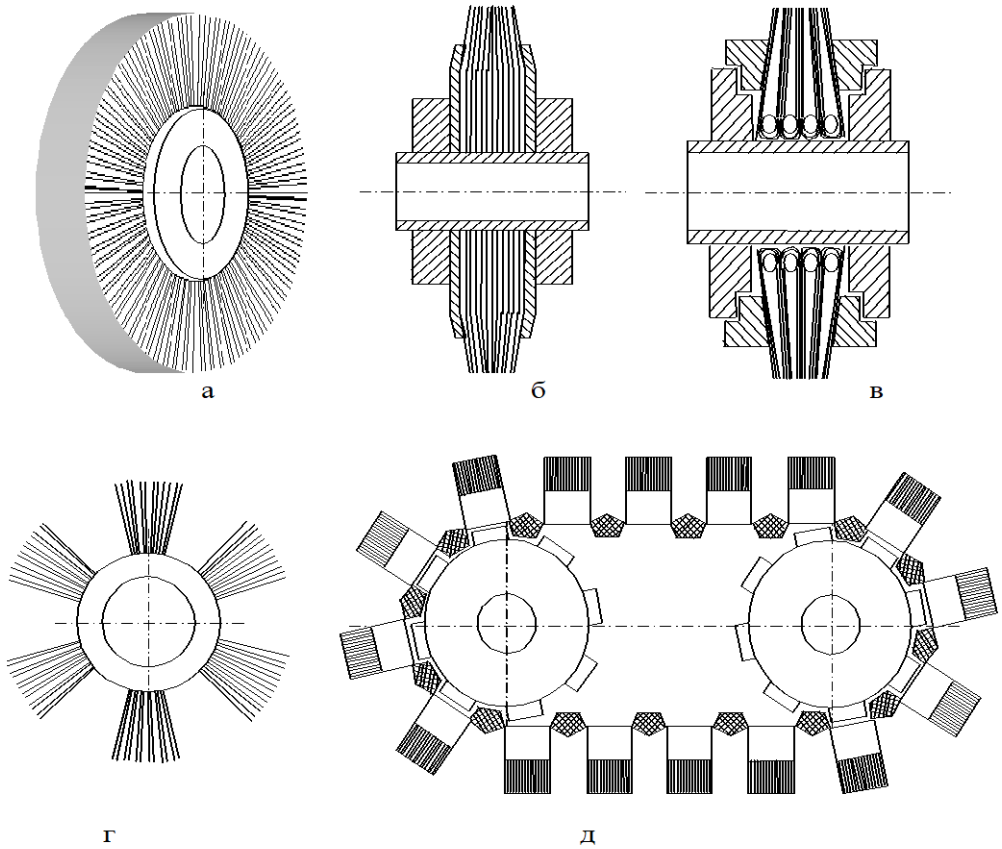


Рисунок 1 - Типы конструкций гибкого инструмента

Для изготовления гибкого инструмента используется проволока из различных марок стали: низкоуглеродистой, термически обработанной стали (ГОСТ 3282-74); легированной пружинной, термически обработанной стали (ГОСТ 14963-78); углеродистой инструментальной стали У7А, У8А (ГОСТ 9389-75). Также используют проволоку из высокоуглеродистой стали У10А – У13А, пряди стальных канатов (ГОСТ

7372-79), металлокорд (ГОСТ 14311-85). Единого мнения о способе выбора материала для изготовления ворса щетки в литературе нет.

В литературе упоминаются конструкция гибкого проволочного инструмента (рис. 2). Щетка состоит из двух фланцев 1 и 2, скрепленных между собой радиально расположенными болтами 4 и гайками 5. Фланцы зафиксированы относительно друг друга внутренней втулкой 3. Вокруг радиально расположенных болтов 4 расположены несущие U – образные проволочные элементы (7, 8), кольца из толстой проволоки 6.

Установленные по боковым сторонам ворса короткие проволочные элементы 7 изготовлены из проволоки толщиной 0,5…0,7мм, они предотвращают “распушение” щетки, влияют на характер изгиба рабочих проволочных элементов 8.

В качестве материала проволочных элементов используется сталь 68ГА.

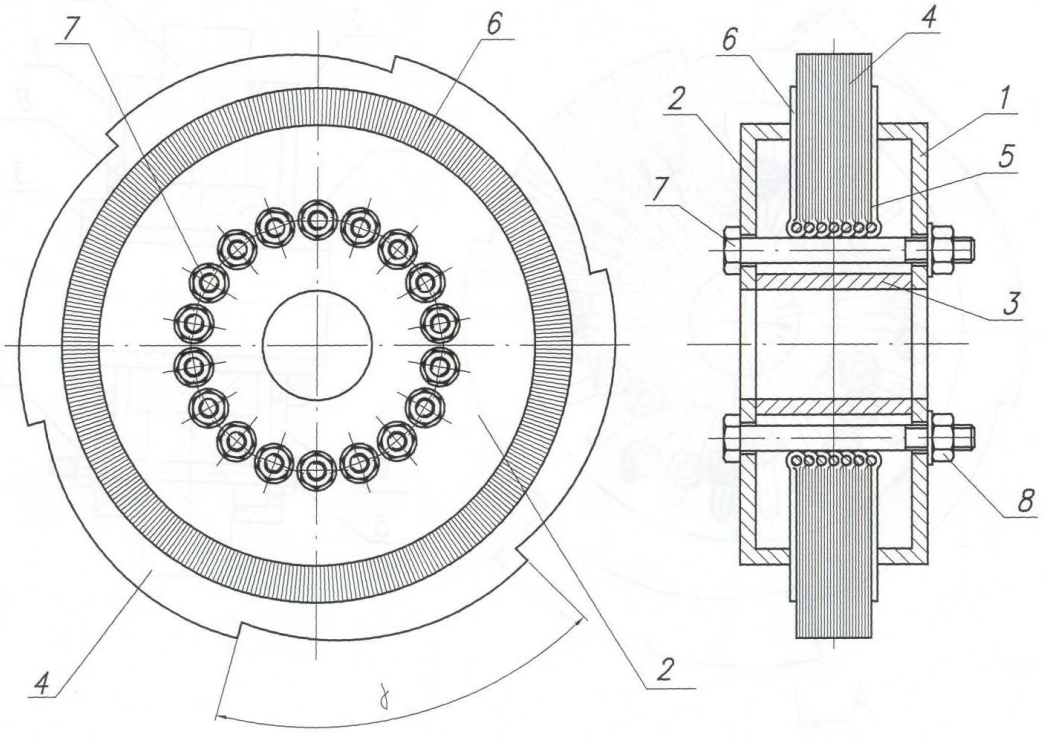


Рисунок 2 - Вариант конструкции секционного плакирующего гибкого инструмента

Обоснование выбора метода брашинг и материала покрытия

Разработки в области модернизации процесса брашинг в большинстве случаев касаются схем реализации процесса, конструкций гибкого инструмента, источника материала покрытия, вспомогательных устройств, способствующих интенсификации процесса плакирования и улучшению качества поверхностного слоя.

Для интенсификации процесса плакирования предложено использовать дополнительную механическую или тепловую энергию. В частности, предложено дополнительно пластически деформировать обрабатываемую поверхность ударными элементами в виде роликов, закрепленных на гибком инструменте. С этой же целью применяют предварительный нагрев плакируемого изделия или элемента из материала покрытия пропусканием электрического тока через контакт материала-донора с гибким инструментом, через контакт материала-донора со специальным цилиндрическим роликом или одновременно через контакт инструмента как с материалом-донором, так и с обрабатываемой деталью. Для предотвращения изнашивания ворса щетки, обусловленного мгновенным нагревом и отгоранием концов ворсинок вследствие электродугового взаимодействия с материалом-донором и обрабатываемой деталью, предложено подводить ток к металлическим пластинам, расположенным между секторами щетки и контактирующим с материалом-донором и

обрабатываемой поверхностью. Для защиты нагретых до высоких температур поверхностей от окисления процесс плакирования предложено проводить в атмосфере инертного газа.

Для формирования на поверхности многослойных и многокомпонентных покрытий используют несколько материалов-доноров, выполненных из различных материалов и расположенных последовательно вдоль оси щетки [15,16] или по периферии щетки, материал-донор в виде набора концентрично расположенных цилиндров или пластин, выполненных из различных материалов.

Усовершенствование конструкции гибкого инструмента в основном заключается в использовании многосекционных щеток, в которых между секциями располагают уплотнительные ролики, бруски из материала покрытия и узлы их прижатия, пластины из токопроводящего материала [24].

Отдельную группу разновидностей реализации процесса представляют разработки, связанные с формированием покрытий путем подачи в зону обработки СОЖ, содержащих соли защитных металлов, высокодисперсные порошки меди и никеля, фторированный или коллоидный графит, дисульфид молибдена [24-27].

Толщина покрытий в зависимости от вида наносимого материала может достигать: для алюминия и его сплавов – 50 мкм, латуни – 30 мкм, медных – 7 мкм, никелевых и титановых – 12 мкм [7,9]. Применение усовершенствованных конструкций гибкого инструмента позволяет увеличить толщину покрытия до 150 мкм [7,9,24-27].

Технология брашинг отличается простотой конструктивного исполнения, легко реализуется на обычных металлорежущих станках и не требует привлечения высококвалифицированного персонала. Существенным преимуществом процесса является его низкая энергоемкость: при прочих равных условиях для плакирования требуется в 10–100 раз меньше энергии, чем при наплавке, плазменном напылении или электролитической обработке. Трудоемкость и себестоимость формирования покрытий методом брашинг также значительны ниже, чем при использовании других распространенных технологий. Преимуществом технологии брашинг также является отсутствие операций предварительной подготовки поверхности, таких, как травление, пескоструйная или дробеструйная очистка и т.п., которые значительно усложняют, удлиняют и удорожают известные процессы нанесения покрытий. В процессе технология брашинг ворс щетки одновременно с нанесением покрытия очищает поверхность изделия, обеспечивая прочное сцепление материала покрытия с поверхностью основы.

Важным преимуществом метода брашинг является также и то, что его можно с успехом использовать для формирования покрытий на крупногабаритных и длинномерных деталях, таких, как литые направляющие на станинах станков, проволока или лента, валы прокатных станов, ходовые винты и др. При этом направляющие станков можно покрывать непосредственно после шлифования на этом же оборудовании, предварительно установив соответствующую технологическую оснастку. После нанесения покрытия дополнительной механической обработки детали с покрытием не требуется.

Известно, что метод брашинг успешно применяли при решении задач, связанных с повышением износостойкости и ресурса деталей узлов трения металлургического оборудования (валков прокатных станов, штоков гидроцилиндров, плунжеров, различных осей, цапф валов, пальцев сепараторов и цепей и др.). В станкостроении попытки его использования предприняты для сокращения периода приработки и предотвращения задиров на трущихся поверхностях клиньев и поперечин станков, чугунных гильз цилиндров компрессоров, насосов, двигателей.

Кроме того, большинство известных публикаций, касающихся вопросов практического применения метода брашинг, посвящено изучению влияния технологических режимов процесса плакирования на работоспособность покрытий, сформированных из материалов-доноров, представляющих собой литые цветные металлы и сплавы на их основе, такие, как медь, латунь, бронза, алюминий, баббит и др. Для подобных материалов разработаны регрессионные зависимости, графические номограммы, позволяющие определить требуемые геометрические параметры гибкого

инструмента, технологические режимы, а также выходные эксплуатационные характеристики покрытий [25, 26]. Однако в настоящее время широкое применение находят композиционные материалы, легированные твердыми и мягкими фазами, в том числе наноразмерного уровня, которые по своим технологическим возможностям значительно превосходят материалы из литых цветных металлов. Результаты использования современных композиционных материалов в качестве доноров для формирования покрытий методом брашинг в известных работах не приводятся, чем, по-видимому, объясняется и отсутствие соответствующих технологических рекомендаций по обоснованному выбору как композиционного материала-донора, так и режимных параметров процесса плакирования.

Направления и перспективы применения метода плакирования гибким инструментом – технологии брашинг

Анализ условий и характера фрикционного взаимодействия при перемещении подвижных узлов по направляющим скольжения показал, что серьезную проблему для обеспечения требуемой точности позиционирования представляет скачкообразное движение, возникающее при малых скоростях перемещения. Для повышения плавности перемещений и улучшения точности позиционирования узлов металлорежущих станков наиболее часто используют методы и средства, направленные на снижение трения в направляющих скольжения. Материал направляющих и сопряженной с ними детали оказывает определяющее влияние на процесс трения и его характеристики. Основными материалами для изготовления направляющих скольжения остаются стали и чугуны, которые в настоящее время по своим эксплуатационным показателям не всегда удовлетворяют возросшим требованиям по улучшению технико-экономических показателей станков (повышению точности позиционирования и точности обработки изделий, снижению энергоемкости приводных устройств и др.). Для компенсации несовершенств материала и улучшения триботехнических характеристик направляющих скольжения используют такие средства, как: специальные смазочные материалы, легированные антискачковыми, противоизносными, антизадирными и т.п. присадками; создание регулярного микрорельефа на поверхности направляющих, способствующего удержанию смазки; гидродинамическую, гидро- и аэростатическую, магнитную и др. разгрузку направляющих; антифрикционные материалы накладных направляющих и покрытий. Большинство из указанных методов во многих случаях позволяют весьма эффективно снизить трение, однако при этом существенно увеличивают себестоимость изготовления направляющих за счет увеличения трудоемкости и энергоемкости процесса.

Эффективным способом повышения эксплуатационных характеристик направляющих скольжения является формирование на их рабочих поверхностях антифрикционных покрытий. Сопоставление технико-экономических показателей различных методов формирования антифрикционных покрытий на направляющих скольжения станин металлорежущих станков показало, что большинство из них обладают значительной энерго- и трудоемкостью либо достаточно трудно применимы для обработки направляющих крупногабаритных станин. Альтернативой используемым методам может стать технология брашинг, которая обладает такими преимуществами, как: низкая энергоемкость, простота конструктивного исполнения, возможность обработки крупногабаритных деталей. Технология брашинг успешно используется для повышения работоспособности деталей металлургического оборудования. Также в последнее время данную технологию начали использовать в станкостроении. Однако до сих пор комплексные исследования нанесения функциональных покрытий по технологии баршинг в станкостроении не проводились. Кроме того, большинство известных работ посвящено изучению физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик покрытий, сформированных по технологии брашинг из литых цветных металлов и их сплавов, в то время, как в современном машиностроении всё большее применение находят композиционные материалы, содержащие металлические и неметаллические компоненты, по своим технологическим возможностям превосходящие традиционно используемые.

Известных данных недостаточно для обоснованного выбора как состава композиционного материала-донора, так и технологических режимов процесса плакирования, обеспечивающих формирование качественного композиционного покрытия. К тому же, технологические параметры процесса брашинг тесно связаны с конструктивными параметрами металлической щетки и геометрией ее контакта с обрабатываемой поверхностью. В имеющихся публикациях приводятся результаты использования конкретных типоразмеров щетки, что препятствует применению выведенных авторами зависимостей в других случаях.

Опыт применения

Повышение эксплуатационных характеристик деталей станочного привода

Формирование покрытий из выбранных материалов на плоской поверхности образцов-дисков из стали 08кп осуществляли металлической щеткой диаметром 200–250 мм, шириной 15–30 мм, с ворсом из гофрированной стальной проволоки диаметром 0,2–0,3 мм и длиной 40–70 мм; скорость скольжения ворса щетки относительно детали $V_щ$ = 35–40 м/с; величина натяга N = 1–3 мм; число проходов n = 6–8.

Для формирования покрытий из выбранных материалов-доноров использовали специально спроектированные и изготовленные устройства (рис. 3-5), позволяющие осуществлять формирование покрытий на сверлильном, токарном, плоско- и продольно-шлифовальном станках.

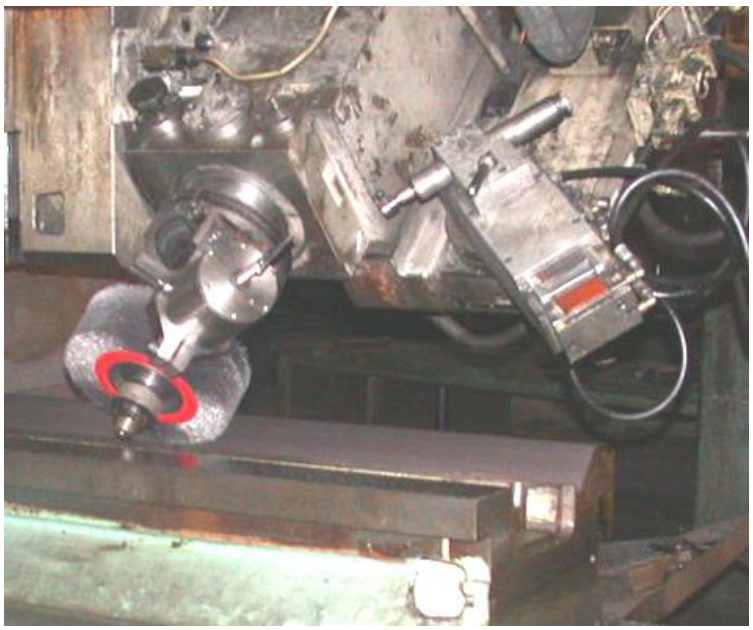


Рисунок 3 – Устройство для плакирования направляющих скольжения станин металлорежущих станков [24-25]

На поверхности дисков-образцов наносили однослойные покрытия из меди М1, латуни Л63, бронзы БрО4Ц4С17 и антифрикционного композита, а также двухслойные покрытия, составленные из комбинаций материалов: медь М1–композит, латунь Л63–композит. После нанесения покрытий дополнительной механической обработки не проводилось. Среднее значение параметра шероховатости R_a поверхности образцов с покрытиями составляло 0,55–0,9 мкм, без покрытия – 0,5–0,6 мкм. Толщина покрытий в зависимости от материала покрытия и комбинации слоев составляла 3–7 мкм.

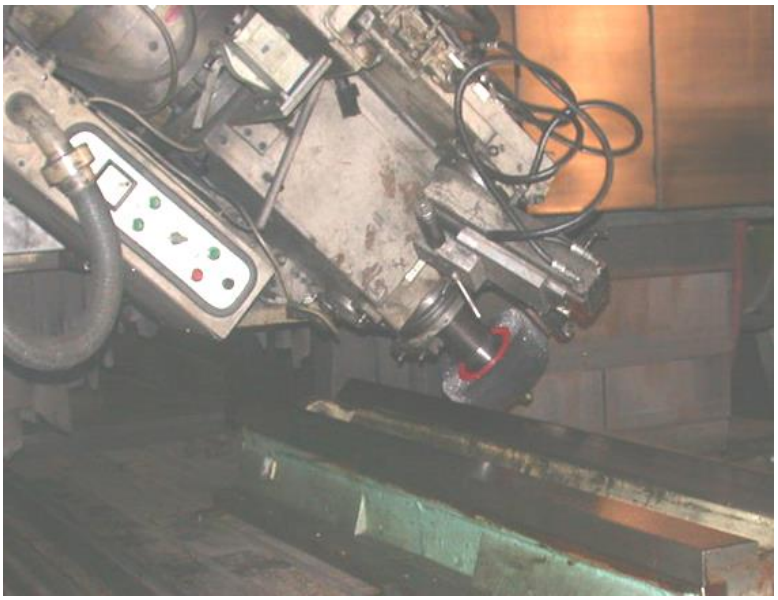


Рисунок 4 - Устройство для плакирования направляющих скольжения станин металлорежущих станков (прямоугольные направляющие скольжения) [24-25]

Рисунок 5 - Устройство для плакирования направляющих скольжения станин металлорежущих станков (треугольные направляющие скольжения) [24-25]

Повышение эксплуатационных характеристик металлорежущего и металлообрабатывающего инструмента

На рис. 6 представлен процесс формирования антифрикционных покрытий (латунь) на гайконарезных метчиках М24. Результаты обработки метчиков представлены на рис. 7, 8. Аналогичным образом подвергались обработке изнашиваемые поверхности пробивного пуансона (рис. 9).

Для обработки поверхностей отрезного ножа (рис. 10) был использован переоборудованный плоскошлифовальный станов, где вместо абразивного камня была установлена металлическая щетка.

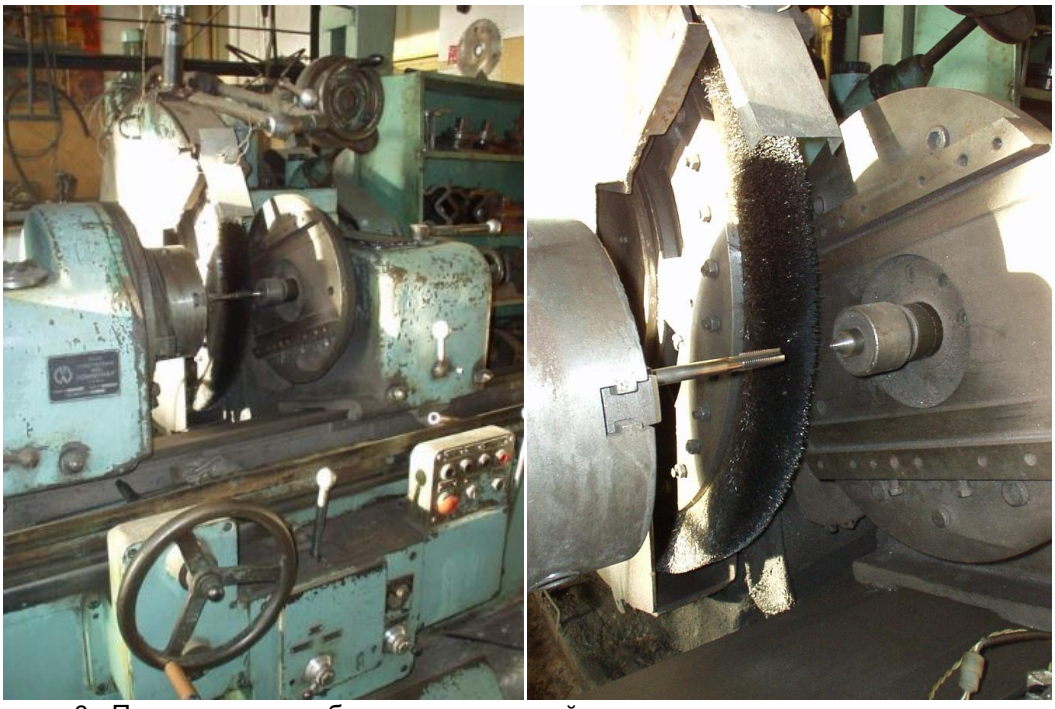


Рисунок 6 - Плакирование рабочих поверхностей технологического инструмента: метчика гайконарезного М24 [10,11,15,16]

Результаты испытаний металлорежущего инструмента с покрытием приведены в таблицах 1-3.

Рисунок 7 - Обработанные поверхности метчиков под гайку М24 после нанесения антифрикционного материала [10,11,15,16]

Рисунок 8 - Обработанные поверхности метчиков под гайку М8 после нанесения антифрикционного материала [10,11,15,16]

Рисунок 9 - Обработанные поверхности пробивных пуансонов после нанесения антифрикционного материала [10,11,15,16]

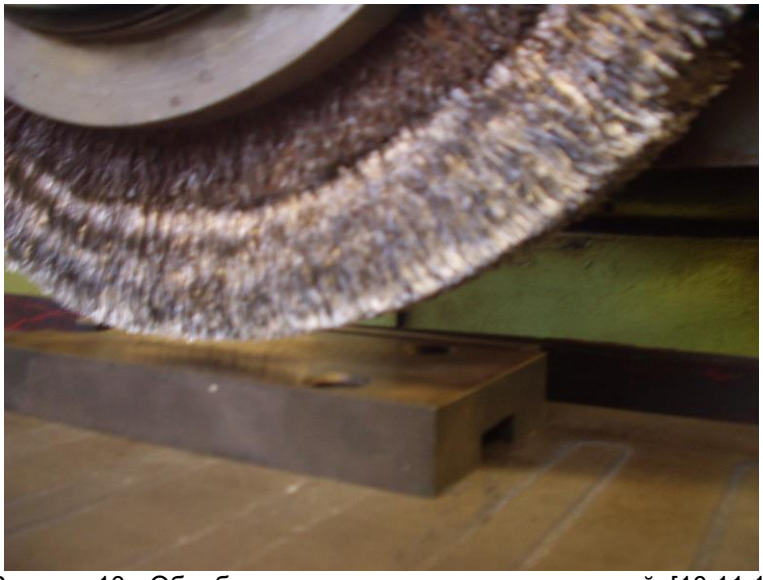


Рисунок 10 - Обработка поверхности отрезных ножей [10,11,15,16]

Таблица 1 - Результаты промышленных испытаний отрезных ножей

Номер ножа в партии	**Средняя, регламентируемая стойкость инструмента, т/шт**	**Стойкость плакированного инструмента, т/шт**	**Повышение стойкости инструмента, раз**
Нож отрезной на автомат А1821 под гайку М10			
1	17,92	34,048	1,9
2	17,92	30,464	1,7
3	17,92	33,152	1,85
4	17,92	41,216	2,3
5	17,92	32,6144	1,82
Среднее	***17,92***	**34,30**	**1,91**
Нож отрезной на автомат А1821 под гайку М12			
1	18,7	29,92	1,6
2	18,7	43,01	2,3
3	18,7	34,595	1,85
4	18,7	31,79	1,7
5	18,7	39,27	2,1
Среднее	**18,7**	**35,72**	**1,91**

Таблица 2 - Результаты промышленных испытаний пробивных пуансонов

Номер пуансона в партии	**Средняя, регламентируемая стойкость инструмента, т/шт**	**Стойкость плакированного инструмента, т/шт**	**Повышение стойкости инструмента, раз**
Пуансон пробивной на автомат А1821 для изготовления гайки М10			
1	0,4	0,88	2,2
2	0,4	1	2,5
3	0,4	0,76	1,9
4	0,4	0,88	2,2
5	0,4	0,76	1,9
Среднее	**0,4**	**0,85**	**2,14**
Пуансон пробивной на автомат АВ1821 для изготовления гайки М12			
1	0,5	1,15	2,3
2	0,5	1,25	2,5
3	0,5	1	2
4	0,5	1,1	2,2
5	0,5	1,2	2,4
Среднее	**0,5**	**1,14**	**2,28**

Таблица 3 - Результаты промышленных испытаний отрезных ножей

Номер ножа в партии	**Средняя, регламентируемая стойкость инструмента, т/шт**	**Стойкость плакированного инструмента, т/шт**	**Повышение стойкости инструмента, раз**
Нож отрезной на автомат А1916, винт 4–13			
1	3,5	8,05	2,3
2	3,5	8,75	2,5
3	3,5	7	2
4	3,5	7,7	2,2
5	3,5	8,4	2,4
среднее	**3,5**	**7,98**	**2,28**
Нож отрезной на правильно–отрезной автомат 6218А			
1	30	63	2,1
2	30	51	1,7
3	30	54	1,8
4	30	66	2,2
5	30	51	1,7
среднее	**30**	**57**	**1,9**

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Проект №FZRU-2020-0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папшев, Д.Д. Технологические основы повышения надежности и долговечности деталей машин поверхностным упрочнением: учеб. пособие / Д.Д. Папшев. – Самара, 1993. – 73 с.

2. Литвиняк, Я.М. Технологическое обеспечение качества поверхности очистно-упрочняющей обработкой цилиндрическими щетками: автореф. дис. …канд. техн. наук: 05.02.08; 05.03.01 / Я.М. Литвиняк; Ленингр. гос. техн. ун-т. – Л., 1991. – 16 с.

3. Перепичка, Е.В. Очистно-упрочняющая обработка изделий щетками / Е.В. Перепичка. – М.: Машиностроение, 1989. – 135 с.

4. Кургузов, Ю.И. Технологическое обеспечение качества поверхности при упрочнении механическими щетками / Ю.И. Кургузов, Д.Д. Папшев // Вестник машиностроения. – 1986. – № 4. – С. 54–58.

5. Способ нанесения покрытия : а. с. 1206068 СССР, МКИ4 В 24 В 39/00 / Л.С. Белевский, В.И. Кадошников, Ю.М. Миронов, И.Д. Кадошникова; Магнитогорский горно-металлургический институт им. Г.И. Носова. – № 3780760/25-27; заявл. 21.06.84; опубл. 23.01.86 // Открытия. Изобрет. – 1986. – № 3. – С. 54.

6. Фрикционное плакирование металлом по металлу. Часть 1. Термопластическая деформация и процессы взаимодействия плакируемой поверхности и плакирующего слоя / Л.С. Белевский [и др.] // Металлург. – 2006. – № 10. – С. 33–38.

7. Фрикционное плакирование металлом по металлу. Часть 2. Механизм фрикционного плакирования / Л.С. Белевский [и др.] // Металлург. – 2006. – № 11. – С. 36–38.

8. Белевский, Л.С. Пластическое деформирование поверхностного слоя и формирование покрытия при нанесении гибким инструментом / Л.С. Белевский. – Магнитогорск : Изд-во Магнитогор. лицея РАН, 1996. – 230 с.

9. Анцупов, В.П. Теория и практика плакирования изделий гибким инструментом / В.П. Анцупов. – Магнитогорск : МГТУ им. Г.И. Носова, 1999. – 241 с.

10. Повышение стойкости режущего инструмента нанесением композиционных антифрикционных покрытий / В.П. Анцупов [и др.] // Технология машиностроения. – 2003. – № 4. – С. 10–11.

11. Расширение технологических возможностей метода плакирования гибким инструментом / В.И. Кадошников [и др.] // Вестник машиностроения. – 2003. – № 10. – С. 64–66.

12. Завалищин, А.Н. Механизм образования покрытий, сформированных во фрикционном контакте / А. Н. Завалищин // Трение и износ. – 2001. – Т. 22, № 2. – С. 197–202.

13. Завалищин, А.Н. Структура покрытий на медной основе, полученных механическим способом / А.Н. Завалищин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2003. – № 7. – С. 45–48.

14. Brush for mechanical plating : pat. 4198490 JP, IPC C 23 C 24/04 / Horioka Katsuhiko, Kannou Noboru, applicant Nippon Yakin Kogyo Co Ltd. – JP19900333238, applic. 29.11.90, public. 17.07.92 // Изобретения стран мира. – 1993. – № 1. – С. 42.

15. Продление ресурса сменного оборудования метизных агрегатов на основе моделирования процесса изнашивания и применения плакирования рабочих поверхностей. Дема Р.Р. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. Магнитогорск, 2005.

16. Продление ресурса сменного оборудования метизных агрегатов на основе моделирования процесса изнашивания и применения плакирования рабочих поверхностей. Дема Р.Р. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. Магнитогорск, 2005.

17. Леванцевич, М.А. Улучшение эксплуатационных характеристик деталей поверхностным модифицированием методом плакирования гибким инструментом / М.А. Леванцевич, Н.Н. Максимченко // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2015. – № 10. – С. 16–20.

18. Смирнов, О.М. Термокинетический анализ процесса фрикционного плакирования / О.М. Смирнов, С.А. Тулупов // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. – 2009. – № 9. – С. 38–43.

19. Леванцевич, М.А. Модель контактного взаимодействия ворса вращающейся металлической щетки с поверхностью при деформационном плакировании / М.А. Леванцевич // Механика машин, механизмов, материалов. – 2014. – № 2.- С. 74–80.

20. Расширение технологических возможностей метода плакирования гибким инструментом // В.И. Кадошников [и др.] // Вестник машиностроения. – 2003. – № 10. – С. 64–66.

21. Платов, С.И. Модель формирования толщины плакированного слоя на деталях пар трения технологического оборудования / С.И. Платов, Р.Р. Дема, А.В. Зотов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2013. – № 1 (41). – С. 69–72.

22. Анцупов В.П. Технологические основы получения биметаллических изделий плакированием гибким инструментом /Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Магнитогорск, 1997, С. 332.

23. Microstructure of cast iron after plasma bleaching /Nefedyev S.P., Dema R.R., Nefedyeva S.A., Yaroslavtcev A.V.//Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2015. Т. 50. № 2. С. 213-216.

24. Леванцевич, М.А. Повышение эксплуатационных свойств трибосопряжений нанесением покрытий металлическими щетками / М.А. Леванцевич, Н.Н. Максимченко, В.Г. Зольников // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. Навук. - 2005. - № 1. - С. 67-72.

25. Витязь, П.А. Повышение ресурса трибосопряжений активированными методами инженерии поверхности / П.А. Витязь, В.И. Жорник, М.А. Белоцерковский, М.А. Леванцевич. – Минск: Изд-во «Издательский дом Беларуская навука», 2012. - 348 с.

26. Леванцевич М.А. Улучшение плавности хода подвижных узлов станков формированием антифрикционных покрытий на направляющих скольжения / М.А.Леванцевич // Перспективные технологии. Под. ред. В.В. Клубовича. - Витебск: Изд-во УО «ВГТУ». – 2011. – С. 542 – 566.

27. Витязь, П.А. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П.А. Витязь, В.С. Ивашко, А.Ф. Ильющенко, А.И. Шевцов, Е.Д. Манойло. – Минск: Беларуская наука, 1998. – 583.

Глава 23 МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА МАГНИЕМ

Ляхов Н.З.[1,2], **Восмериков С.В.**[1], **Удалова Т.А.**[1,3]
[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
[2]Новосибирский Государственный Университет,
г. Новосибирск, Россия, lyakhov@solid.nsc.ru
[3]Новосибирский Государственный Технический Университет,
Новосибирск, Россия, udalova@solid.nsc.ru

Введение

Растущий спрос на производство современных материалов на основе высокодисперсных металлических порошков вызывает необходимость развития инновационных «прорывных» технологий их создания [1]. Процесс порошковой металлургии, как правило, более экономичен с точки зрения стоимости, точности размеров и производительности технологий получения высокотемпературных металлов [2, 3].

Высокодисперсные вольфрам и молибден находят широкое применение в материалах с повышенной пористостью (электроды аккумуляторов, топливные элементы, фильтры и адсорбенты), с мелкозернистой структурой и повышенными механическими свойствами; используются для модификации свойств полимерных матриц (повышение прочности, износостойкости, микротвердости); в качестве компонентов твердо-фазного синтеза, как вызывающие снижение температуры взаимодействий, для наращивания пленок с малым размером зерна, в высокодисперсных системах с жидкой средой, в пастах 3D принтеров [1, 4].

Среди методов получения наноразмерных материалов, для синтеза высокодисперсных металлов широко используются как конденсационные химические и физические, так и диспергационные методы. Из химических конденсационных методов применение находят золь-гель, быстрое термическое разложение прекурсоров в растворе и плазмохимия, из физических конденсационных – метод молекулярных пучков и электровзрыв металлической проволоки [2, 5]. Диспергационные методы - это механическое дробление, разложение, механохимический синтез. Одним из способов получения высокодисперсных металлов является металлотермическое восстановление оксидных соединений [6-9]. В большинстве методов используется термическое воздействие, что приводит к значительной агрегации нанопорошков и необходимости дополнительных операций по разделению на фракции по размерам.

Наиболее простыми, сухими, экологически чистыми и конкурентно способными являются механохимический синтез и электровзрыв металлических проволок, однако последний имеет существенные недостатки, а именно грохот электрического разряда, сложность и высокую стоимость оборудования.

Проведение исследований механохимического получения высокодисперсных металлов способствует развитию новых технологических решений при производстве сплавов металлов, катализаторов и других новых специфических материалов. Достоинства механохимического метода: универсальность технологии, широкий спектр получаемых металлов, компактность, мобильность, экологичность производственного процесса [1, 10-15].

В процессе МА в системах твердых смесей происходят измельчение компонентов и одновременно увеличение площади контактной поверхности, ускорение массопереноса, деформационное перемешивание компонентов смесей и активация их механохимического взаимодействия с формированием высокодисперсных продуктов - механохимических композитов восстановленный металл/оксид активного металла-восстановителя.

Выбор оптимальных условий отделения высокодисперсных частиц вольфрама и молибдена из композитов W(Mo) / $Me_{акт.}O$ от побочных продуктов следует проводить

так, чтобы не нарушить размеры частиц металлов, входящих в состав сформированных механокомпозитов.

Целесообразное отделение элемента из механохимического композита от оксида активного металла возможно при условии различия в растворимости элемента и оксида активного металла в растворителях, например в неорганических кислотах. Извлечение восстановленного элемента из механохимических композитов без нарушения его высокодисперсного состояния, связано с выбором растворителя оксида активного металла, в то же время инертного по отношению к восстановленному элементу. Из спектра активных металлов выбран магний, поскольку в процессе механической активации смеси реагентов происходит механическое плавление частиц магния ($t_{пл.}$ = 923 К) и плакирование частиц оксидов элементов, в механохимической ОВР формируется фаза MgO, препятствующая существенному спеканию продуктов механической активации, хорошо растворимая в кислотах [16], технология получения чистого Mg относительно недорогая, кларк Mg в земной коре ~ 2.1%. Следует отметить, что использовать различие в температуре плавления элемента и оксида активного металла для рассматриваемых систем не приемлемо, так как Тпл. W, Mo и MgO равны 3695 K, 2890 K, 3098 K соответственно.

Знание энергетики химических процессов позволяет определять возможность протекания реакции взаимодействия веществ с образованием необходимых продуктов. Изучение экзотермических процессов, инициируемых в механохимических реакторах актуально для систем восстановления простых и сложных оксидов элементов, в том числе вольфрама и молибдена [17, 18].

Цель исследований – изучение условий механохимических синтезов вольфрамата и молибдата магния; механохимического восстановления простых (WO_3, MoO_3) и сложных ($MgWO_4$ и $MgMoO_4$) оксидов магнием с формированием механохимических композитов W(Mo)/MgO в соответствующих ОВР; а также условий отделения из механохимических композитов W(Mo) / MgO вольфрама и молибдена с определением размеров частиц синтезированных $MgWO_4$ ($MgMoO_4$), композитов W(Mo) / MgO и W(Mo) методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Методы испытаний

В работе были использованы порошки оксидов вольфрама (VI) 99.9% (WO_3) (ТУ 6-09-397–75), молибдена (VI) 99.9% (MoO_3) (ТУ 6-09-01-269-85), магния 99.0% (MgO) (ГОСТ 4526-75); магниевая стружка 99.0% (Mg) (МПФ-2); серная кислота (ГОСТ 14262–78), ацетон (ГОСТ 14262–78).

Смеси соответствующих компонентов обрабатывали в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 (объём барабана 250 см^3, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси 600 и 1000 об/мин, атмосфера аргона). Механохимическое восстановление простых и сложных оксидов вольфрама (молибдена) (VI) магниевой стружкой проводили активацией смесей различных стехиометрических составов. Механохимические синтезы вольфрамата (молибдата) магния проводили активацией смесей оксида магния с оксидами вольфрама WO_3 (молибдена MoO_3) (VI) в строго стехиометрических составах.

Фазовый состав образцов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF2 [19]. Исследования методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) или ДРОН-3 (Россия) с характеристическим излучением CuK_α.

Исследования морфологии полученных образцов выполняли с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) OXSFORD INSTRUMENT (Англия) и Hitachi TM 1000 (Япония). Микроскоп Hitachi TM 1000 укомплектован детектором TM 1000 EDS, предназначенным для определения химического состава образца.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Механохимическое восстановление WO_3 и MoO_3 магнием с формированием композитов W(Mo) / MgO.

Реакции восстановления простых оксидов вольфрама (VI) и молибдена (VI) магнием являются экзотермическими с выделением большого количества теплоты:

$WO_3 + 3Mg \rightarrow 3MgO + W$; $\Delta_r H°_{298} = -963$ кДж (1)

$MoO_3 + 3Mg \rightarrow 3MgO + Mo$; $\Delta_r H°_{298} = -1060{,}2$ кДж·(2)

Исследование превращений веществ в реакциях металлотермического восстановления WO_3 и MoO_3 магнием в ионных расплавах [20], проведенное методами дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА), показало, что взаимодействие между компонентами начинается до плавления магния ($T_{пл}$ = 924К), протекает с высокой скоростью, сопровождается мощным экзотермическим эффектом с началом при 853К. Наблюдаемые на дифференциальных кривых интенсивные экзотермические эффекты в области (853–973), связанные с химическим взаимодействием между оксидом вольфрама (молибдена) и магнием, свидетельствует о высокой реакционной способности магния по отношению к оксидам вольфрама и молибдена.

Методом РФА нами были проведены предварительные исследования механохимического восстановления оксидов вольфрама или молибдена магнием, которые показали, что за время активации (τ_α) менее 30 мин восстановление оксидов достигается только при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин и стехиометрических соотношениях компонентов в системе WO_3 (MoO_3): $Mg \geq 3.6$.

В процессе МА возможно формирование промежуточных композитов различных составов, включающих соответственно вольфрам, (молибден), оксид магния, оксиды вольфрама (молибдена) (IV), магний, Fe (от материала мельницы).

Кроме того, при механической активации смеси оксида вольфрама (VI) или молибдена (VI) с магнием параллельно возможно протекание на промежуточных этапах экзотермических реакций с формированием вольфрамата или молибдата магния из частично непрореагировавшего оксида вольфрама (молибдена) и частично окисленного магния, до MgO:

$WO_3 + MgO \rightarrow MgWO_4$; $\Delta_r H°_{298} = -74$ кДж (3)

$MoO_3 + MgO \rightarrow MgMoO_4$; $\Delta_r H°_{298} = -55.83$кДж (4)

Тепловые эффекты реакций (1, 2, 3, 4) приведены с учетом стандартных энтальпий образования WO_3, MoO_3, MgO, $MgWO_4$ и $MgMoO_4$ [21].

Из литературных данных известно [22, 23], что вольфрамат $MgWO_4$ и молибдат $MgMoO_4$ магния могут быть синтезированы твердофазным методом в течение 10-16 часов за три цикла спекания – размола при 1073-1173К.

Механохимическое восстановление WO_3 и MoO_3 магнием

Изучение влияния времени МА (τ_α) от 0.5 до 8 мин для смеси WO_3 + Mg в указанных выше условиях (рис. 1, а), на степень восстановления оксида вольфрама магнием показало, что за τ_α 0.5 мин интенсивности рефлексов WO_3 и Mg на дифрактограммах образцов снижаются (см. рис. 1, а, кривая 2). Увеличение τ_α до 1 и 2 мин приводит к дальнейшему снижению интенсивности рефлексов WO_3 и Mg; рефлексы MgO и W не наблюдаются, но появляются рефлексы, соответствующие фазе $MgWO_4$. С увеличением τ_α до 2 мин (см. рис. 1, а, кривая 3) происходит рост их интенсивности. При τ_α = 4 мин на дифрактограммах появляются рефлексы W и MgO слабой интенсивности с одновременным снижением интенсивности рефлексов $MgWO_4$ (см. рис. 1, а, кривая 4). Увеличение времени активации до 8 мин приводит к формированию механокомпозита W / MgO – на дифрактограммах образцов регистрируются только уширенные рефлексы W и MgO, рефлексы других фаз практически отсутствуют (см. рис. 1, а, кривая 5).

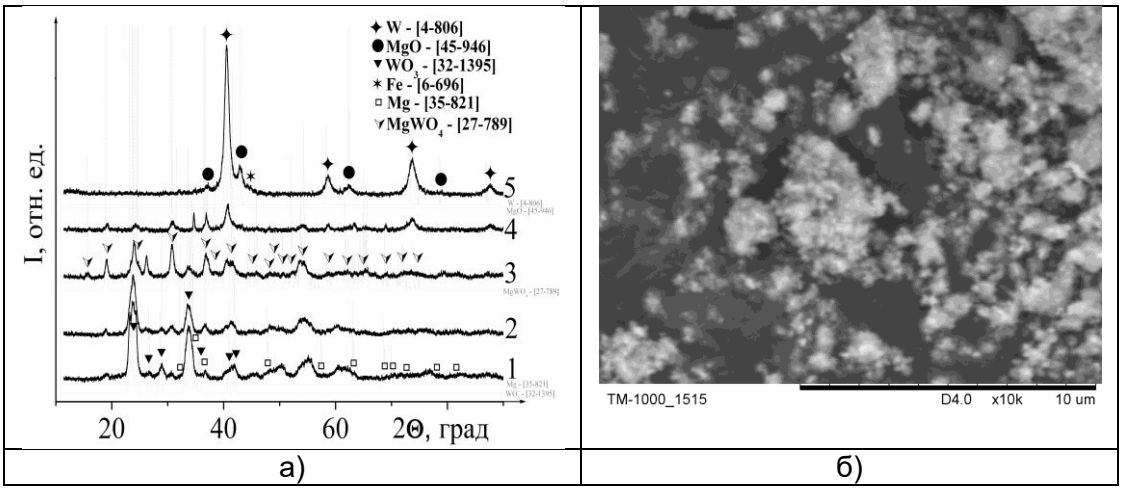


Рисунок 1 - а) Дифрактограммы продуктов восстановления WO_3 магнием, τ_α, кривые: 0.5мин (1); 1.0 мин (2); 2.0 мин (3); 4.0 мин (4); 8.0 мин (5), б) Электронная микрофотография механокомпозита W / MgO, сформированного за 8 мин МА. Увеличение 10000.

Аналогичная картина наблюдается при механохимическом восстановлении оксида молибдена магнием. Однако для данной системы изучение влияния времени МА (τ_α) необходимо было увеличить от 0.5 до 12 мин для смеси MoO_3 + Mg (рис. 2а). При восстановлении оксида молибдена магнием за τ_α=0.5 мин интенсивности рефлексов MoO_3 и Mg на дифрактограммах образцов ещё сохраняются (см. рис. 2а, кривая 1) и одновременно начинают регистрироваться отдельные рефлексы фазы $MgMoO_4$, например, при 2θ от 32 до 35. Увеличение τ_α до 1 мин приводит к дальнейшему снижению интенсивности рефлексов MoO_3 и Mg, с одновременным проявлением рефлексов фазы $MgMoO_4$; рефлексы фаз MgO и MoO_3 не наблюдаются.

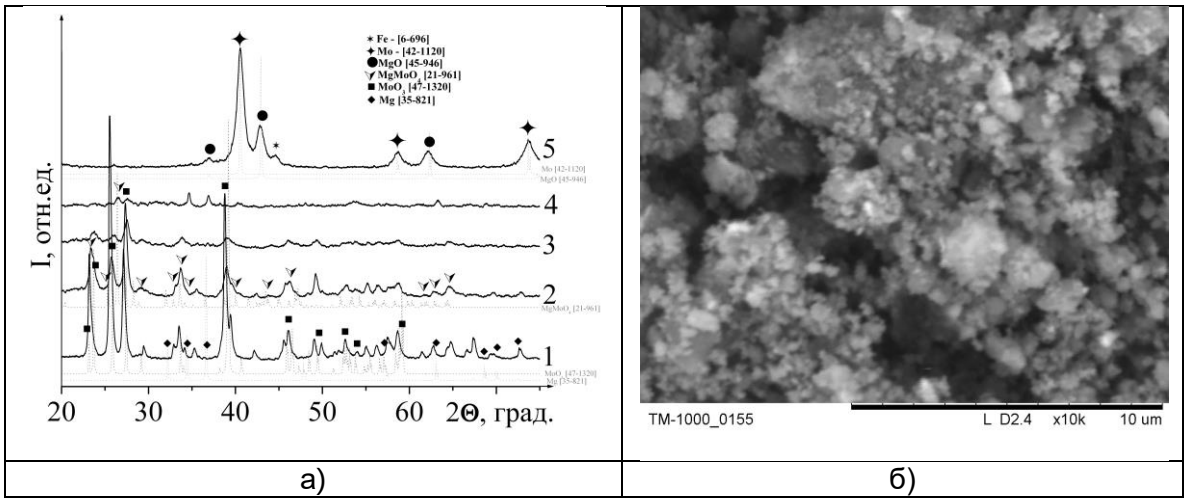


Рисунок 2 - Дифрактограммы продуктов восстановления MoO_3 магнием, τ_α, кривые: 0.5мин (1); 1.0 мин (2); 3.0 мин (3); 6.0 мин (4); 12.0 мин (5), б) Электронная микрофотография механокомпозита Mo / MgO, сформированного за 12 мин активации. Увеличение 10000.

С увеличением τ_α до 3 и 6 мин (см. рис. 1, а, кривые 3 и 4) происходит снижение интенсивности рефлексов всех ранее наблюдаемых фаз. И только при τ_α = 12 мин на дифрактограммах появляются уширенные рефлексы с четким отнесение к фазам Mo, MgO и слабой интенсивности рефлекса Fe. По-видимому, в системе MoO_3 +Mg в процессе МА, за счет большего времени, необходимого для завершения восстановления оксида молибдена, происходит заметное накопление в композите фазы Fe.

Таким образом, процесс механохимического восстановления оксидов молибдена (VI) и вольфрама (VI) магнием проходит через формирование молибдата (вольфрамата) магния, а при увеличении времени активации последующего восстановления $MgMoO_4$ ($MgWO_4$) магнием с формированием механокомпозитов W(Mo) / MgO. Исследования полученных образцов композитов методом сканирующей электронной микроскопии показали, что первичные частицы композитов, сформированных за τ_α = 8(12) мин, имеют форму, близкую к сферической, с размерами ~ 50–100 нм и агрегированы в более крупные частицы 1–20 мкм (рис. 1б и 2б). Стабильность композитов W / MgO при хранении в обычных условиях в течение нескольких месяцев подтверждена результатами РФА.

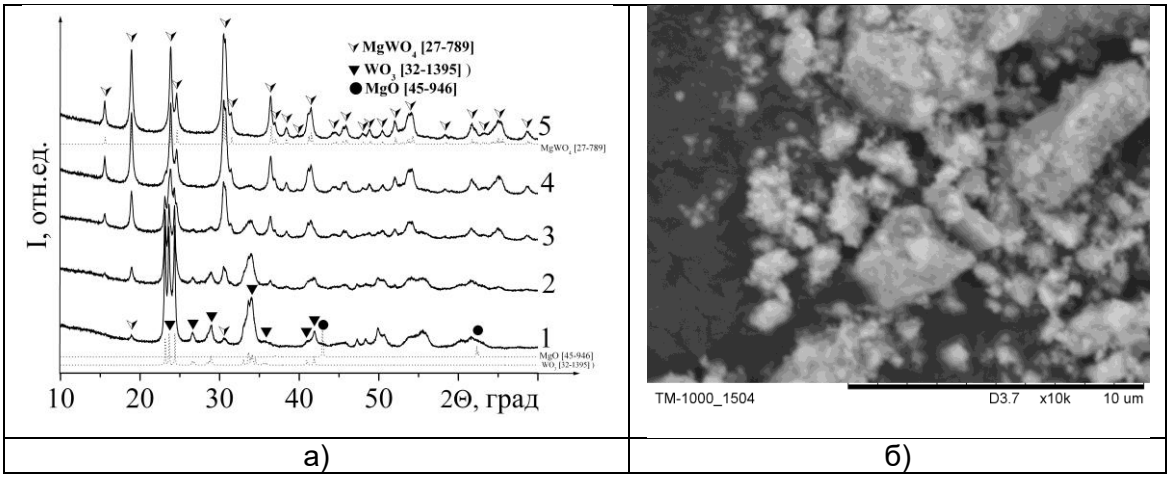
На основании полученных результатов механохимического восстановления оксидов молибдена (VI) и вольфрама (VI) магнием, нами были изучены возможность и условия механохимического синтеза вольфрамата и молибдата магния.

Механохимический синтез $MgMoO_4$ ($MgWO_4$)

Методом РФА были проведены предварительные исследования механохимического синтеза $MgMoO_4$ и $MgWO_4$, которые показали, что за время активации (τ_α) менее 10 мин формирование соединений достигается только при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин и стехиометрических соотношениях компонентов в системах строго

WO_3 (MoO_3): Mg = 1:1.

Изучение влияния времени механической активации смеси WO_3+MgO на синтез вольфрамата магния (рис.3а) показало, что уже при τ_α=0.5мин на дифрактограмме (рис.3а, кривая 1) регистрируются рефлексы фазы $MgWO_4$ очень слабой интенсивности, на фоне рефлексов фазы WO_3 высокой интенсивности. С увеличением времени активации до 1(рис.3а, кривая 2) и 3 мин (рис.3а, кривая 3) интенсивности рефлексов фазы $MgWO_4$ существенно возрастают при явном снижении интенсивности рефлексов фаз WO_3 и MgO. При достижении τ_α= 6 мин на дифрактограмме регистрируются четкие рефлексы фазы вольфрамата магния, однако сохраняется один из рефлексов WO_3 очень слабой интенсивности при 2Θ=33.95. И только при времени активации 8 мин (рис.3а, кривая 5) на дифрактограмме регистрируются только уширенные рефлексы фазы вольфрамата магния.

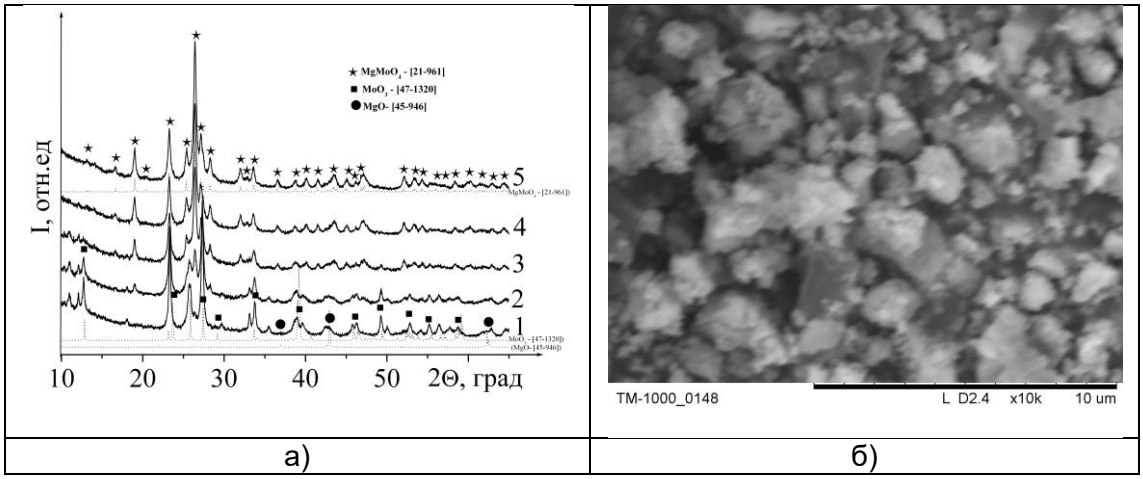


а) б)

Рисунок 3 - Дифрактограммы продуктов механохимического синтеза $MgWO_4$, τ_α, кривые: 0.5мин (1); 1.0 мин (2); 3.0 мин (3); 6.0 мин (4); 8.0 мин (5), б) Электронная микрофотография механохимически синтезированного $MgWO_4$. Увеличение 10000.

Аналогичные исследования влияния времени активации на механохимический синтез молибдата магния $MgMoO_4$ из смеси MoO_3:MgO =1:1 (рис.4а) показали, что в

данной системе при τ_α=0.5мин преимущественно регистрируются уширенные рефлексы фаз MgO и MoO_3. Рефлексы фазы $MgMoO_4$ слабой интенсивности на дифрактограммах начинают регистрироваться только при τ_α= 1 мин. С увеличением времени активации до 2 мин (рис.4а, кривая 3) интенсивность рефлексов фазы $MgMoO_4$ возрастает с одновременным снижением интенсивности рефлексов фаз MgO и MoO_3. Дифрактограммы образцов данной системы при времени активации 4 и 6 мин очень похожи. Однако при времени активации 6 мин все рефлексы фазы $MgMoO_4$ более четкие.



а) б)

Рисунок 4 - а) Дифрактограммы продуктов механохимического синтеза $MgMoO_4$, τ_α, кривые: 0.5мин (1); 1.0 мин (2); 2.0 мин (3); 4.0 мин (4); 6.0 мин (5), б) Электронная микрофотография механохимически синтезированного $MgMoO_4$. Увеличение 10000.

Проведенные исследования демонстрируют возможность механохимического синтеза вольфрамата $MgWO_4$ и молибдата $MgMoO_4$ в одну стадию за короткие времена активации – 8 и 6 мин соответственно.

В исследованиях [24] показана возможность получения высокодисперсных W и Mo методом магниетермического восстановления: вольфраматов и молибдатов натрия в ионных расплавах; методом магниетермического восстановления $MgWO_4$ и $MgMoO_4$ [25] (предварительно синтезированных твердофазным методом за три цикла спекания – размола [23]); методом СВС восстановления вольфрамата кальция магнием [26] и молибдата аммония [27].

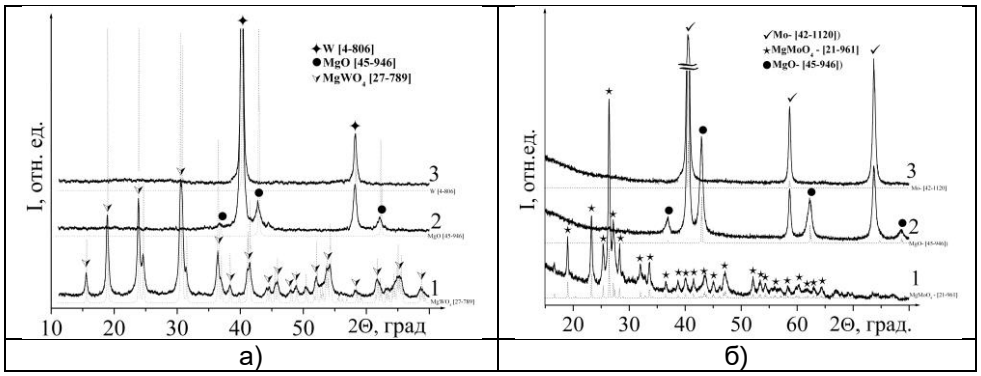
Механохимическое восстановление $MgWO_4$ и $MgMoO_4$ магнием

Реакции восстановления вольфрамата и молибдата магния идут с выделением большого количества теплоты [21]:

$MgWO_4 + 3Mg \rightarrow W + 4MgO$; $\Delta_rH°_{298}$ = – 874.8 кДж (5)

$MgMoO_4 + 3Mg = Mo + 4MgO$; $\Delta_rH°_{298}$ = -1006, кДж·(6)

Результаты рентгенофазовых исследований механохимического восстановления синтезированных в механохимических реакциях вольфрамата ($MgWO_4$) и молибдата ($MgMoO_4$) магния (рис.5а и 5б) свидетельствуют, что условиями полного восстановления являются: соотношение компонентов $MgWO_4$($MgMoO_4$):Mg≥ 1:3,2, при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000об. / мин и времени активации – 8 мин. В таких условиях, продуктами восстановления, также как и при восстановлении WO_3 и MoO_3 магнием, являются механокомпозиты составов W / MgO и Mo / MgO (рис. 5а и 5б, кривые 2).



а) б)

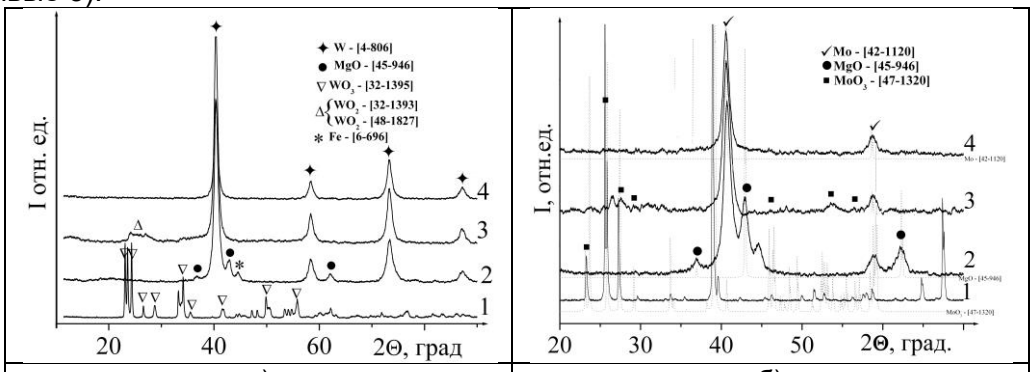
Рисунок 5 - Дифрактограммы продуктов механохимического восстановления магнием: а)$MgWO_4$, б)$MgMoO_4$. Кривые: 1 – $MgWO_4$ и $MgMoO_4$ синтезированные механохимически; 2 – механокомпозитов восстановления W / MgO и Mo / MgO, τ_α = 8мин; 3 – вольфрам и молибден после кислотного отделения из механокомпозитов W / MgO и Mo / MgO оксида магния

Механокомпозиты W(Mo) / MgO, полученные методами механохимического восстановления простых (WO_3, MoO_3) и сложных ($MgWO_4$, $MgMoO_4$) оксидов магнием исследованы на возможность отделения вольфрама (молибдена) от побочных продуктов восстановления, таких как оксид магния и оксиды вольфрама, молибдена. Наиболее эффективно оксид магния растворяется в растворах HCl и H_2SO_4 [16]. Для отделения частиц вольфрама или молибдена от оксида магния из механокопозитов исследована обработка механохимических композитов W(Mo) / MgO разбавленными растворами этих кислот. Сравнение результатов обработки W(Mo) / MgO разбавленными растворами кислот, показало преимущество применения H_2SO_4, поскольку в растворах HCl наблюдалось появление синей либо голубоватой окраски водных фаз, что, по-видимому, связано с возможностью частичного окисления высокодисперсного вольфрама (молибдена) до W^{5+}(Mo^{5+}) [28, 29].

Определены оптимальные условия отделения вольфрама и молибдена от основного побочного продукта (оксида магния) из механокомпозитов обработкой раствором 1М H_2SO_4 (298К; 30 мин) и дистиллированной водой. Вольфрам и молибден при этом остаются в виде порошка.

После обработки 1М H_2SO_4 (298К; 30 мин) механохимических композитов W(Mo) / MgO, в составе которых возможно присутствие остаточных количеств оксидов вольфрама или молибдена, дополнительно проводили обработку композитов 4 мас. % раствором плавиковой кислоты.

Методом РФА зарегистрировано, что на стадии удаления остаточных количеств H_2O (в процессе сушки образцов на воздухе при 323К) влажные порошки вольфрама и молибдена начинают окисляться – идет процесс электрохимической коррозии (рис. 6а, 6б, кривые 3).



а) б)

Рисунок 6 - Дифрактограммы продуктов механохимического восстановления магнием: а)WO_3, б)MoO_3. Кривые: 1 – исходных WO_3 и MoO_3; 2 – механокомпозитов восстановления W / MgO и Mo / MgO; 3 – вольфрам и молибден после кислотного отделения оксида магния и удаления остатков воды из образцов на воздухе при 323К из механокомпозитов W / MgO и Mo / MgO; 4 – вольфрам и молибден после обработки композитов W(Mo) / MgO раствором 1 М H_2SO_4, H_2O, 4 %-м раствором HF, H_2O и ацетоном.

Для устранения электрохимической коррозии влажных порошков вольфрама и молибдена было проведено удаление воды с поверхности частиц промывкой ацетоном. На дифрактограммах образцов, полученных последовательной обработкой композитов W(Mo) / MgO раствором 1 М H_2SO_4, H_2O, 4 %-м раствором HF, H_2O и ацетоном присутствуют только рефлексы вольфрама или молибдена соответственно (рис.6а, 6а, кривые 4).

Определение размера частиц порошков вольфрама и молибдена, отделенных от побочных компонентов из механокомпозитов восстановления простых и сложных оксидов (W(Mo) / MgO), выполнено методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что частицы высокодисперсных порошков вольфрама (рис.7б, в) и молибдена (рис.7д, е), являются вторичными агрегатами с размерами 1–10 мкм, состоящими из первичных частиц с размерами ~ 50–100 нм. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS-анализ), определено, что содержание Mg в порошках вольфрама составляет менее 2 мас. %.

Стабильность получаемых высокодисперсных порошков вольфрама и молибдена при хранении образцов в течение 10 дней в обычных условиях подтверждается результатами РФА.

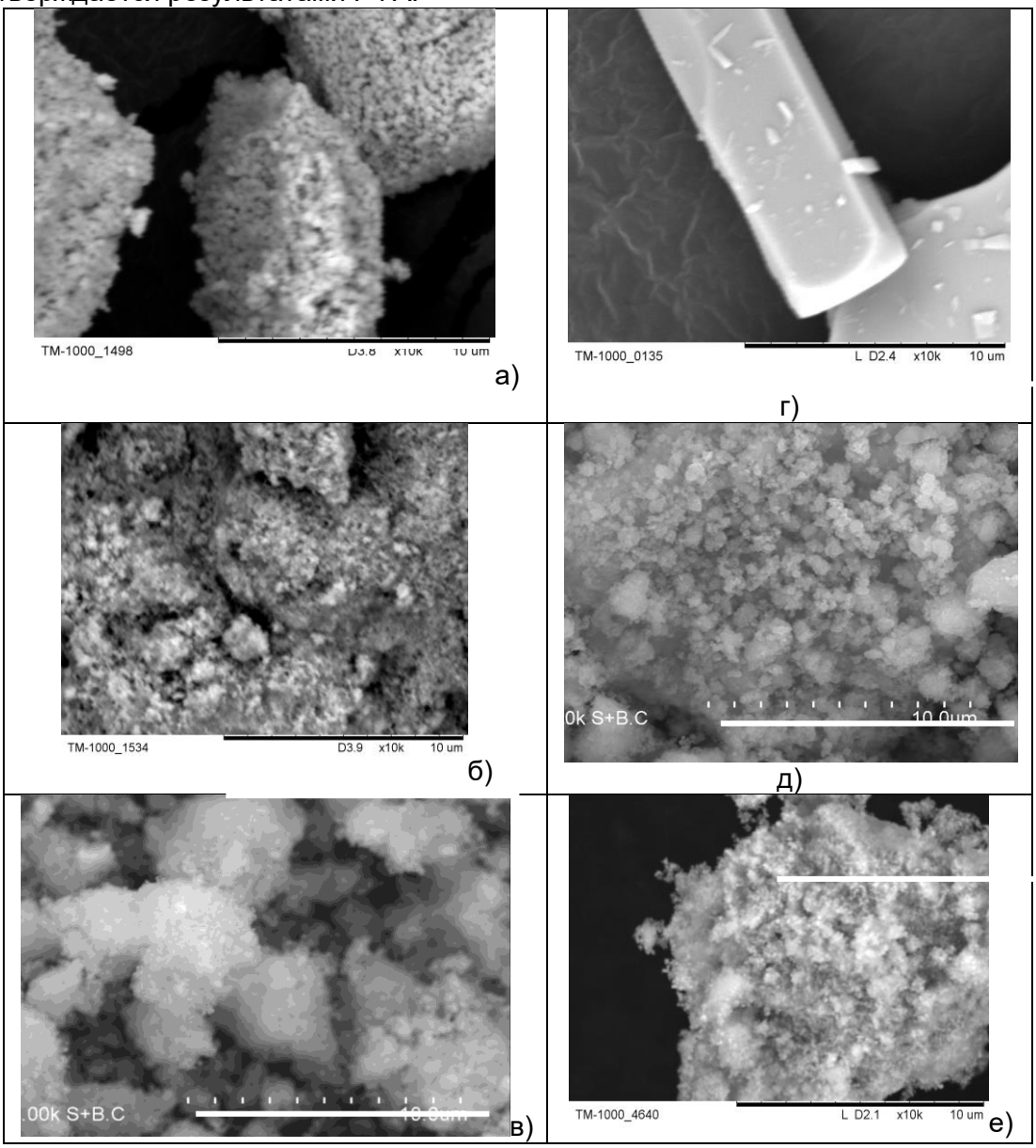


Рисунок 7 - Электронные микрофотографии: WO_3 – (а), порошки вольфрама –продукты механохимического восстановления магнием WO_3 (б), $MgWO_4$ (в); MoO_3 – (г), порошки молибдена –продукты механохимического восстановления магнием MoO_3 (д), $MgMoO_4$ (е). Увеличение 10000: – а) – г); .100000 – д), е)

Заключение

Механохимическое восстановление оксидов вольфрама или молибдена (VI) магнием, при стехиометрическом соотношении компонентов WO_3(MoO_3):Mg = 1:3.6 и скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин, завершается к 8 (12) мин активации с формированием соответствующих композитов W(Mo) / MgO.

Механохимическое восстановление волфрамата ($MgWO_4$) или молибдата магния ($MgMoO_4$) магнием, при стехиометрическом соотношении компонентов $MgWO_4$($MgMoO_4$):Mg = 1:3.2 и скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин, завершается к 8 мин активации с формированием соответствующих композитов W(Mo) / MgO.

Последовательная обработка механохимических композитов W(Mo) / MgO раствором 1 М серной кислоты и дистиллированной водой эффективно отделяет порошок вольфрама от оксида магния.

Удаление незначительных количеств оксидов вольфрама (молибдена) (VI – VI), образующихся в результате электрохимической коррозии в присутствии воды и кислорода воздуха при температуре выше 323К, достигается при последовательной обработке образцов 4 мас.%-м раствором HF, H_2O и ацетоном.

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что порошки вольфрама и молибдена восстановленные магнием в процессе механической активации простых и сложных оксидов являются высокодисперсными, состоят из первичных частиц с размерами ~50–100нм, агрегированных во вторичные частицы с размерами 1–10мкм.

Стабильность механохимических композитов W(Mo) / MgO сохраняется не менее месяца, высокодисперсных вольфрама или молибдена, извлекаемых из композитов, не менее 10 дней, что подтверждают результаты РФА.

Содержание Mg в высокодисперсных порошках вольфрама, также как и молибдена, определено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) и составляет менее 2 мас.%.

Представленный нами метод позволяет получать высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена методом механохимического синтеза практически при комнатной температуре с высоким (98%) выходом и возможностью утилизации побочного продукта — оксида магния известными способами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (Регистр. № 121032500062-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьева Т. Ф., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 310 с.
2. Каламазов Р. У., Цветков Ю. В, Кальков А. А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М.: Металлургия, 1988. 257 с.
3. Mozales R., Rognhild A. E., Crinder O. The powder metallurgy processing of refractory metals and alloys // JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc. 2003. 55. N 10. P. 20-23.
4. Schubert W.D., Lassner E. Tungsten: properties chemistry technology of the element alloys and chemical compounds. N.Y.: Kluwer Academics, 1999. 288 p.
5. Leo V.M. Antony and Ramana G. Reddy Processes for Production of High-Purity Metal PowdersJOM • March 2003. P. 14 – 18.
6. Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Lee J.H. Refractory Metal Nanopowders: Synthesis and Characterization // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2010. V. 14. № 3–4. P. 53–68.
7. Dine, S., Aïd S., Ouaras K., Malard V. Synthesis of Tungsten Nanopowders: Comparison of Milling, SHS, MASHS and Milling-induced Chemical Processes // Adv. Powder Technol. 2015. V. 26. № 5. P. 1300–1305.

8. Zhong H., Jianghao L., Xiangong D. Low Temperature Molten salt Preparation of Molybdenum Nanoparticles // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2016. V. 54. № 1. P. 315–321.

9. Aydinyan S.V., Gumruyan Zh., Manukyan K.V., Kharatyan S L. Self-sustaining Reduction of MoO3 by the Mg–C Mixture // Mater. Sci. Eng., B. 2010. V. 172. № 3. P. 267–271.

10. Schaffer G. B., McCormic P. G. // Displacement reactions during mechanical alloying. Metall. Trans. A. 1990.Vol. 21. P. 2789–2794.

11. Vagra M., Molár Á., Mulas G., Mohai M., Bertoti I., Cocco G. // Journal of Catalysis. 2002. Vol. 206, No. 1. P. 71–81.

12. Urakaev F. H., Shevchenko V. S., Boldyrev V. V. // Doklady RAN. 2001. Vol. 377. No. 1. P. 69–71.

13. Шевченко В. С. Исследование экзотермических механически стимулированных реакций в оксидно-сульфидных системах: дис. …канд. хим. наук. Новосибирск, 2003.

14. Pavlov E. A., Udalova T. A., Grigoreva T. F., Vosmerikov S. V., Vorsina I. A., Devyatkina E. T., Lyakhov N. Z. // Bull. RAS: Physics. 2018. Vol. 82, No.5. P. 574–577.

15. Удалова Т. А., Григорьева Т. Ф., Девяткина Е. Т., Восмериков С. В., Ляхов Н. З. // Хим. уст. разв. 2018. Т. 26, № 5. С. 537–543.

16. Raschman P., Fedoroǫková A. // Hydrometallurgy. 2004 Vol. 71. P. 403–412.

17. Sarah Dine a, Sara Aïd a, Karim Ouaras a, Véronique Malard b, Michaël Odorico b, Nathalie Herlin-Boime c, Aurélie Habert c, Adèle Gerbil-Margueron c, Christian Grisolia d, Jacques Chêne e, Gregory Pieters e, Bernard Rousseau e, Dominique Vrel a, Synthesis of tungsten nanopowders: Comparison of milling, SHS, MASHS and milling-induced chemical processes Advanced Powder Technology 26 (2015) P. 1300–1305.

18. R. Ricceri, P. Matteazzi, A study of formation of nanometric W by room temperature mechanosynthesis, J. Alloys Compd. 358 (2003) P. 71–75.

19. Powder Diffraction File PDF2 ICDD Release 2014.

20. Гостищев В. В. Технологические основы металлотермического синтеза вольфрама, молибдена и их композитов с боридными и карбидными фазами из оксидных соединений в ионных расплавах: автореферат дис. …канд. технических наук, Комсомольск-на-Амуре, 2009.

21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. изд. в 4 т. Изд. 3-е, перераб. и расшир. Под ред. Глушко В. П. Том IV. Элементы Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, Th, U, Pu, Li, Na, K, Rb, Cs и их соединения. Книга 1. Вычисление термодинамических свойств. М.: “Наука”. 1982. С. 1–622; Книга 2. Таблицы термодинамических свойств. М.: “Наука”. 1982. 557с.

22. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп. М.: Наука, 1990. 256с.

23. Мирошниченко М. Н., Колосов В. Н., Макарова Т. И, Орлов В. М. Синтез молибдатов и вольфраматов кальция и магния. Известия СПбГТИ (ТУ). 2017. Т. 38. С. 44–47.

24. Гостищев В.В., Бойко В.Ф. Получение порошков молибдена и вольфрама восстановлением их соединений магнием в расплаве хлорида натрия Химическая технология. 2006, №8, С. 15-17.

25. Орлов В. М., Колосов В. Н. Магниетермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена Доклады РАН. 2016. Т. 468, № 3. С. 288–292.

26. J. H. Lee et al. Preparation of tungsten powder by the combustion of $CaWO_4$/Mg / Metals and Materials. 2000. Vol. 6, № 3. P. 73–80.

27. Direct reduction of ammonium molybdate to elemental molybdenum by combustion reaction / K. Manukyan et al. Chemical Engineering Journal. 2011. Vol. 168, no. 2. P. 925–930.

28. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976. 240с.

29. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М.: Академия наук СССР, 1962. 301с.

Глава 24 МАГНИТОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВАХ И КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ АРСЕНИДА МАРГАНЦА

Митюк В.И., *Панкратов Н.Ю., Янушкевич К.И.
Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, г.Минск, Республика Беларусь mitsiuk@physics.by
**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,г.Москва, Россия*

Введение

Магнитокалорический эффект (МКЭ), возникающий при воздействии магнитного поля на вещество, может быть реализован в охлаждающих устройствах [1-3], представляет несомненный интерес для технологов материаловедения и теоретиков при интерпретации процессов протекания магнитных фазовых превращений в физике конденсированного состояния, поскольку достигает наибольшего значения в области температур магнитных фазовых переходов [4-9]. Интерес к исследованиям МКЭ подкрепляется потребностью в новых материалах для создания магнитных холодильных машин. Актуальны исследования материалов с гигантским МКЭ. К таким материалам относятся соединения и сплавы на основе арсенида марганца.

Для эквиатомного арсенида марганца MnAs на основании результатов измерений структурных параметров, магнитной восприимчивости [10], магнитокалорического эффекта [11, 12], структурных [12] и ряда физико-химических характеристик показано, что при нагревании вещества выше T_C = 316 K имеет место магнитоструктурный фазовый переход, при котором гексагональная ферромагнитная фаза превращается в результате фазового перехода первого рода в орторомбическую парамагнитную фазу.

На основе результатов нейтронографических и рентгеноструктурных исследований [13,14] показано, что фазовый магнитоструктурный переход при температуре T_c относится к типу фазовых превращений магнитный порядок – магнитный беспорядок с изменением симметрии $B8_1$—B31, а фазовый переход при более высокой температуре $T_к$ ~ 380 К является структурным фазовым переходом B31—$B8_1$ ($B8_1$ – симметрия гексагональной фазы, B31 – симметрия орторомбической парамагнитной фазы).

Соединение MnAs обладает гигантским магнитокалорическим эффектом и рекордным значением хладоемкости [11,12], относится к числу наиболее перспективных магнитокалорических материалов. Однако его практическое использование в магнитных рефрижераторах, работающих в области комнатных температур затруднятся наличием температурного гистерезиса МКЭ вблизи температуры фазового перехода первого рода. Для минимизации температурного гистерезиса МКЭ необходимы исследования обменной природы перехода в ряде соединений на основе MnAs, где проведены замещения ионов Mn и As легирующими элементами. Важное значение имеет также изучение особенностей кристаллической структуры соединения на основе арсенида марганца при использовании в качестве образцов монокристаллических блоков [15].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния малых концентраций замещений на магнитоструктурные фазовые переходы в составах соединений на основе MnAs. В качестве легирующих элементов выбраны фосфор, сурьма, железо. Выбор легирующих элементов обусловлен схожестью электронных оболочек. Например, фосфор имеет подобную с As внешнюю электронную оболочку (P: $3s^2$ $3p^3$). Однако размер атома P позволяет модифицировать фазовый переход. Исследование кристаллической структуры сплавов $MnAs_{1-x}P_x$ [16, 17] проводилось при использовании и поликристаллических образцов, что позволило более качественно анализировать особенности изменений в элементарной кристаллической ячейке. Изучены, как структурные параметры, так и магнитные свойства исследуемых составов в магнитных полях до 14 Тл в области температур существования магнитокалорического эффекта.

Сопоставление результатов эксперимента по изучению особенностей взаимосвязи кристаллических и магнитных свойств, определение структурных и магнитных вкладов в энтропию являлось основной задачей данного исследования.

Объекты и методы эксперимента

Для эксперимента синтезированы массивные монокристаллы арсенида марганца и сплавов на его основе, выращенные в двойных кварцевых ампулах из расплава соответствующего состава по методу Стокбаргера—Бриджмена. Методом реакций в твердой фазе синтезированы поликристаллические порошки исследуемых составов. Рентгеновский анализ полученных образцов выполнен в Cu K_a - излучении.

Магнитокалорические характеристики исследуемых составов определялись, как косвенным методом – путем расчетов на основе термодинамических соотношений Максвелла с использованием температурных зависимостей удельной намагниченности, так и прямым методом. Полевые зависимости удельной намагниченности измерены в магнитных полях с индукцией до 14 Тесла. Для определения изотермического изменения энтропии в области перехода проведены измерения намагниченности в статических полях до 14 Тл. Изотермы намагничивания измерялись по индукционной методике на вибрационном магнитометре vibrating sample magnetometer (VSM) фирмы Cryogenic Limited. Температурные зависимости удельной намагниченности и магнитной восприимчивости изучены пондеромоторным методом. Сверхтонкие параметры магнитной и кристаллической структуры изучены методом ЯГР на ядрах ^{57}Fe.

Фазовые переходы в фосфорсодержащих монокристаллах арсенида марганца $MnAs_{1-x}P_x$

Результаты изучения температурных зависимостей параметров кристаллической решетки порошков составов $MnAs_{0,99}P_{0,01}$ и $MnAs_{0,98}P_{0,02}$ в сравнении с эквиатомным арсенидом марганца приведены на рис.1 (зависимости 1, 2, 3, соответственно). Анализируя особенности приведенных зависимостей можно сделать вывод, что в окрестности T_f^1~250K до температуры фазового перехода 1-го рода T_u, сопровождающегося разрушением ферромагнитного состояния, имеет место сжатие кристаллической решетки в плоскости базиса.

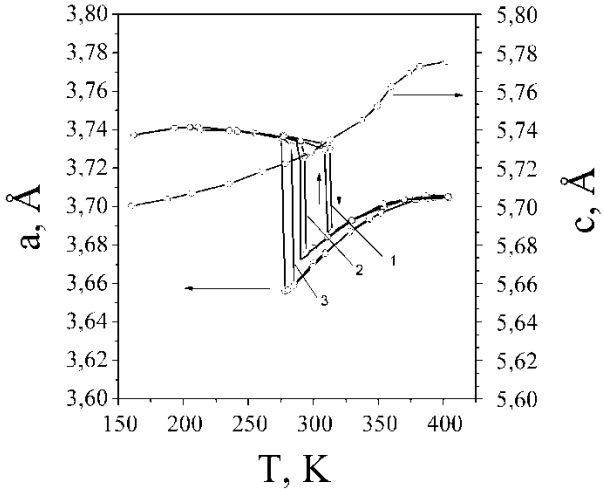


Рисунок 1 - Температурная зависимость параметров кристаллической решетки NiAs-типа составов MnAs-1, $MnAs_{0,99}P_{0,01}$ -2 $MnAs_{0,98}P_{0,02}$ -3

При повышении температуры до T_f=350K наблюдается аномальное расширение кристаллической ячейки в плоскости базиса. При этом, каких-либо изменений величины параметра ***c*** элементарной кристаллической ячейки в плоскости (001), не наблюдается. Исследованы температурные зависимости намагниченности MnAs, $MnAs_{0,99}P_{0,01}$ и $MnAs_{0,98}P_{0,02}$ (рис.2, соответственно, зависимости 1,2,3) во внешнем магнитном поле с индукцией ***B*** =0,03 Тесла.

Из приведенных зависимостей на рис.2 следует, что с увеличением содержания фосфора температура фазового магнитоструктурного перехода 1-го рода понижается от 315 K для MnAs до 305K для монокристалла $MnAs_{0,98}P_{0,02}$. .

Исследованы изотермические полевые зависимости намагниченности составов $MnAs_{0,99}P_{0,01}$ (а) $MnAs_{0,98}P_{0,02}$ (б) вблизи температуры фазового перехода при увеличении и уменьшении величины магнитного поля. На вставках приведены температурные зависимости критического магнитного поля $B_{кр}$ перехода из упорядоченного ферромагнитного состояния в неупорядоченное - 1 и тоже для обратного перехода.

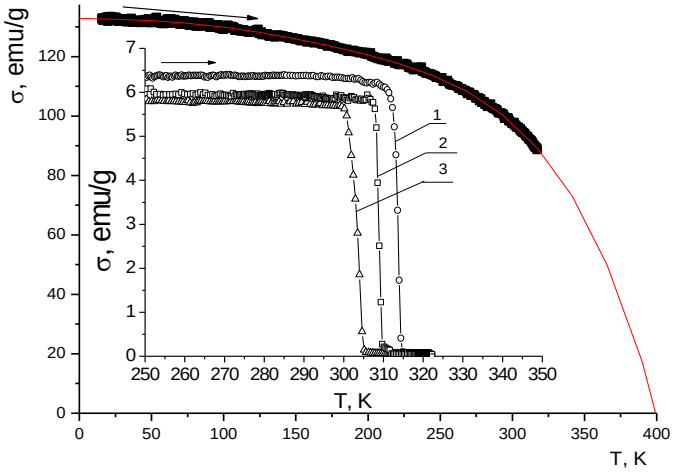


Рисунок 2 - Температурная зависимость удельной намагниченности $MnAs_{0,99}P_{0,01}$ при индукции магнитного поля B = 14 Тл. На вставке температурные зависимости удельной намагниченности MnAs -1, $MnAs_{0,99}P_{0,01}$ - 2, $MnAs_{0,98}P_{0,02}$ -3 при индукции магнитного поля B = 0,03 Тл.

Определение изотермического изменения магнитной энтропии (Δs_m) в области перехода проводилось с помощью соотношения Максвелла,

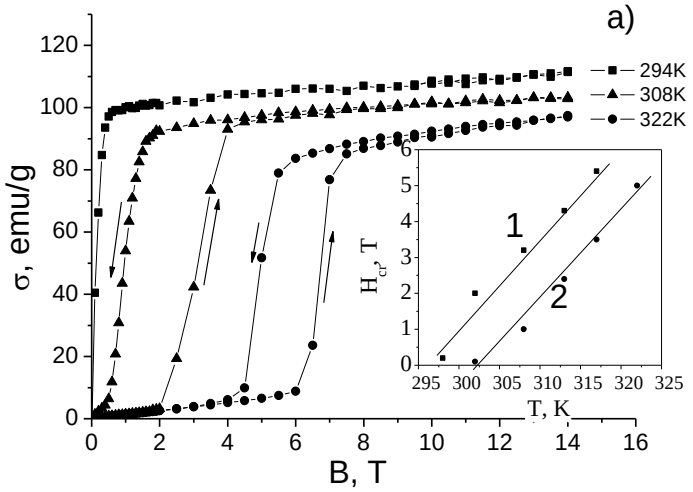
$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{P,H}, \quad (1)$$

где S — энтропия, I — намагниченность. Отсюда для изотермически-изобарического процесса получим

$$dS = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{P,H} dH \quad (2)$$

Для изменения энтропии при изменении внешнего магнитного поля от 0 до H_0 можно с учетом (2) приближенно записать

$$\Delta S = \int_0^{H_0} \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{P,H} dH \quad (3)$$



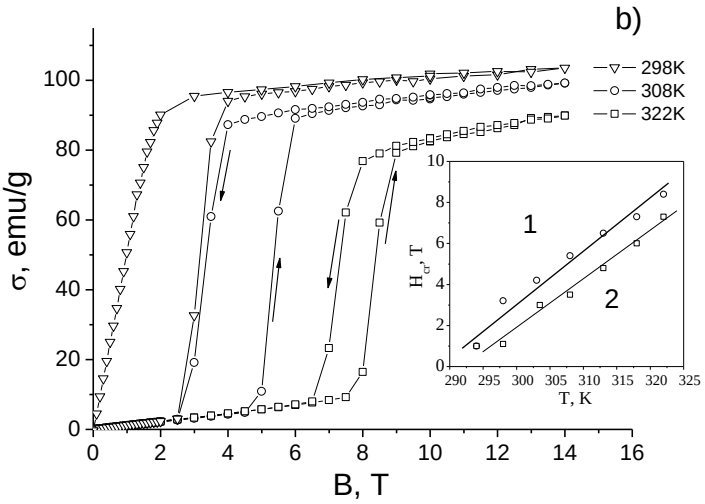


Рисунок 3 - Полевые зависимости намагниченности $MnAs_{0,99}P_{0,01}$ (а) $MnAs_{0,98}P_{0,02}$ (б) при охлаждении вблизи температуры фазового перехода. На вставках: температурные зависимости критического магнитного поля $H_{кр}$ перехода из упорядоченного ферромагнитного состояния в неупорядоченное - 1 и тоже для обратного перехода – 2

Отсюда следует, что изотермическое изменение энтропии при температуре $T=\frac{T_1+T_2}{2}$ определяется площадью между двумя магнитными изотермами, наблюдаемых при температурах T_1 и T_2, поделенной на разность температур $\Delta T=T_2-T_1$ между ними. Соотношения (3) использованы для численного определения температурной зависимости изменения энтропии из серии экспериментальных изотерм намагничивания, измеренных последовательно через небольшой интервал температур ΔT (~4K).

На рис.3 показано, что наибольшее изменение магнитной энтропии при использовании соотношения Максвелла для монокристаллов MnAs составляет примерно 40 J/kg·K при изменении индукции внешнего магнитного поля от 0 до 14 Тесла. Для составов, содержащих фосфор, изменение магнитной энтропии, при наложении внешнего магнитного поля до 14 Тесла, увеличивается. Для состава $MnAs_{0,98}P_{0,02}$ эта величина приближается к значению 50 J/kg·K (рис.4).

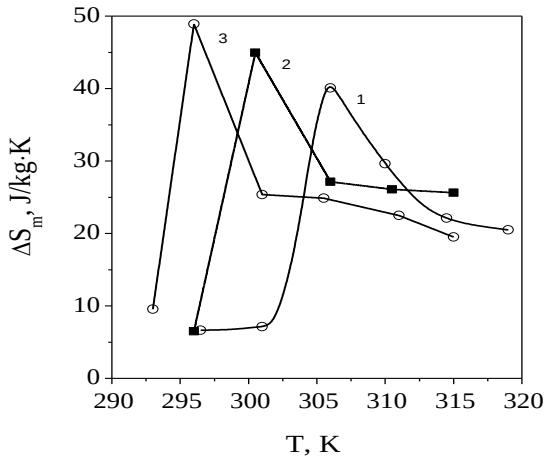


Рисунок 4 - Температурные зависимости изменение магнитной энтропии при наложении внешнего магнитного поля до 14 Тесла в MnAs - 1, $MnAs_{0,99}P_{0,01}$ - 2, $MnAs_{0,98}$ $P_{0,02}$ - 3

На рис. 5 представлена температурная зависимость удельной намагниченности ссостава $MnAs_{0.97}P_{0.03}$ в магнитном поле с индукцией B =0,02 Тесла. Температурная

зависимость σ = f(T) убедительно демонстрирует, что температура магнитного фазового перехода «магнитный порядок – магнитный беспорядок» T_C = 280 K.

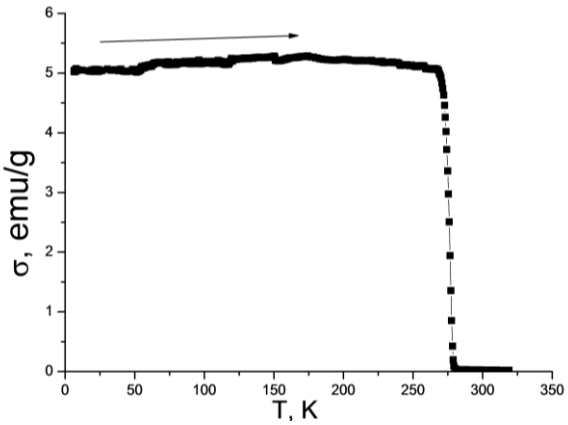


Рисунок 5 - Температурная зависимость удельной намагниченности $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ при индукции магнитного поля B = 0,02 Тл

Результаты изучения температурных зависимостей удельной намагниченности $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ в полях до 14 Тл приведены на рис. 6, а для состава $MnAs_{0,95}P_{0,05}$ на рис. 7. Приведенные зависимости демонстрируют, что имеет место восстановление ферромагнитного состояния выше температуры фазового магнитного перехода 1-го рода T_u=280 K, если магнитное поле превышает некоторое критическое значение H_k.

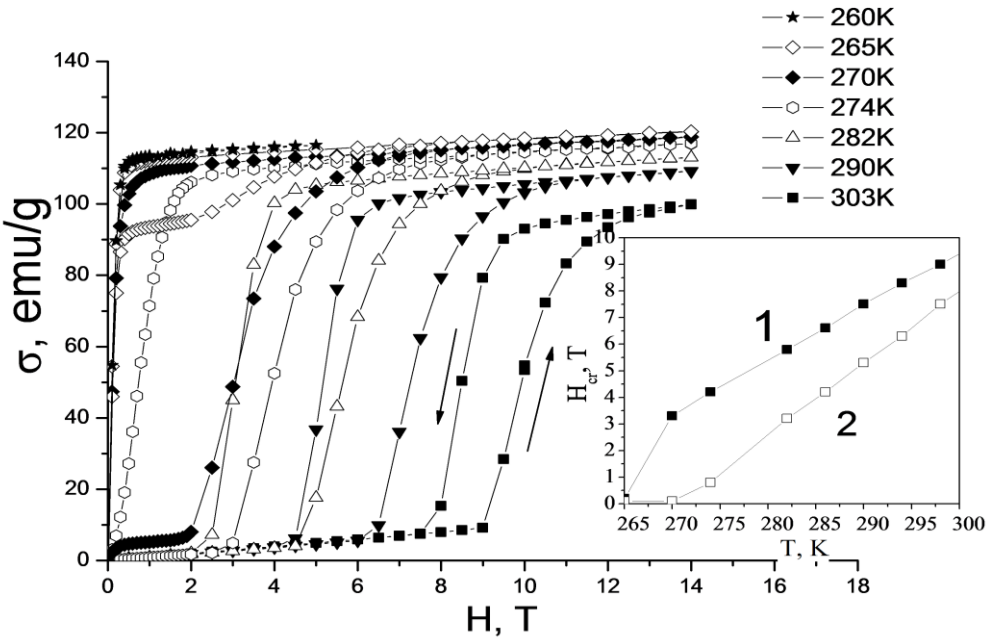


Рисунок 6 - Полевые зависимости намагниченности $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ при нагреве и охлаждении вблизи температуры фазового перехода. На вставке: температурные зависимости критического магнитного поля $H_{кр}$ перехода из упорядоченного ферромагнитного состояния в неупорядоченное - 1 и тоже для обратного перехода - 2

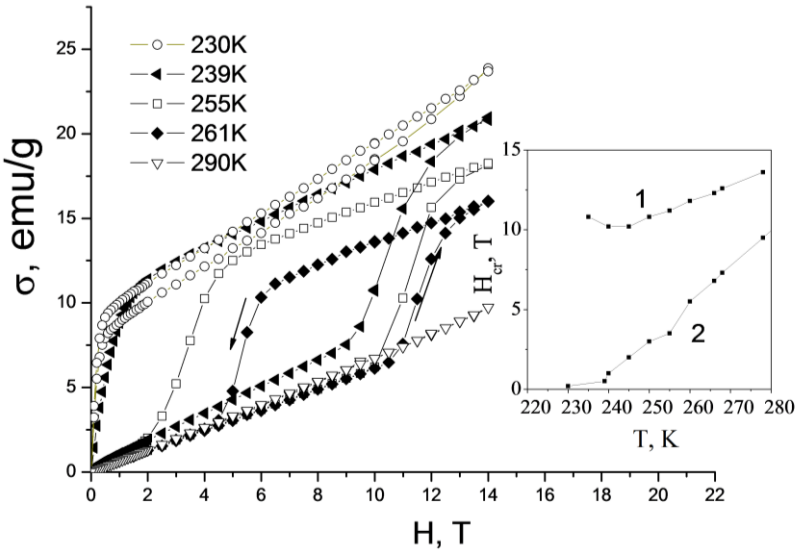


Рисунок 7 - Полевые зависимости намагниченности $MnAs_{0,95}P_{0,05}$ при нагреве и охлаждении вблизи температуры фазового перехода. На вставке: температурные зависимости критического магнитного поля $H_{кр}$ перехода из частично упорядоченного ферромагнитного состояния в неупорядоченное - 1 и тоже для обратного перехода – 2

Расчетная температурная зависимость Δs_m для $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ показала, что максимальное значение ΔSm=28 J/kg*K наблюдается при температуре фазового магнитного перехода 1-го рода 280 K. В соотношении (3) изменение энтропии включает вклады от изменения энтропии магнитной подсистемы ΔS_m и энтропии ΔS_T вследствие трансформации кристаллической решетки при магнитоструктурном переходе. Оценить изменения энтропии ΔS_m и ΔS_T можно также на основании уравнений Клайперона-Клаузиуса, которые выполняются для фазовых переходов первого рода. У состава $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ изменения структурных и магнитных параметров, указывают на то, что магнитоструктурный переход является фазовым переходом первого рода.

В этом случае, зная величину изменения намагниченности ΔI при критическом поле $H_к$ и производную по температуре dH_{cr}/dT можно вычислить изменение величины энтропии ΔS_m:

$$\Delta_m S = -\Delta I \left(\frac{dH_{cr}}{dT} \right) \qquad (4)$$

Из результатов эксперимента следует, что вблизи T~280K величина $\Delta I = \Delta\sigma \cdot \rho$, $\Delta\sigma$ = 100 emu/g, ρ = 6.5 g/cm^3, $dH_к/dT = 2 \cdot 10^3$ Oe/K. Подставляя эти значения в формулу (4), получим Δs_m = 27 J/kg·K.

Вклад в теплоту перехода за счет трансформации кристаллической решетки можно оценить по формуле Клайперона - Клаузиуса, справедливой для фазовых переходов первого рода, связывающей изменение молярного объема ΔV_m и смещение температуры фазового перехода T_c с давлением:

$$\frac{Q_T}{T} = \Delta S_T = \Delta V \left(\frac{dT}{dP} \right)^{-1}, \qquad (5)$$

где Q – теплота перехода.

Оценить величину соотношения Q_T/T можно используя экспериментально определённые величины для $MnAs_{0,97}P_{0,03}$: $\Delta V/V \approx -4 \cdot 10^{-3}$ ($V \approx 2 \cdot 10^{-5}$ m^3/mol). Величина смещения под давлением составляет $dT_c/dP \approx 1.65$ K/GPa. Из формулы (5) найдем изменение энтропии за счет трансформации кристаллической решетки $\Delta S_T = q_T/T \approx 2.7$ J/kg·K. Следовательно, суммарное изменение энтропии $\Delta S_m + \Delta S_T$ составляет 29.7 J/kg·K, что не сильно отличается от значения 30 J/kg·K, которое следует из формулы (3). Различие можно объяснить тем, что формула (3) справедлива только для обратимых процессов, в то время как в $MnAs_{0,97}P_{0,03}$ вблизи T_C имеет место фазовый переход I-рода, который сопровождается температурным и полевым гистерезисом.

Величину магнитокалорического эффекта (МКЭ) можно определить, используя адиабатические условия: $\Delta S_L + \Delta S_m + \Delta S_P = 0$, (6)

где ΔS_L – изменение фононной части энтропии:

$$\Delta S_P = C_p \Delta T, \quad (7)$$

Отсюда найдем: $\Delta T = \frac{\Delta S_P}{C_P} = -\frac{T}{C_P}\left(\Delta S_m + \Delta S_L\right)$, (8)

где C_p= 615 J/kg – значение теплоемкости. Подставляя найденные значения ΔS_m и ΔS_T и значения Ср [18] найдем ΔТ ~ 13.5 К.

Результаты измерений температурных зависимостей удельной намагниченности состава $MnAs_{0,95}P_{0,05}$ в магнитных полях до 14 Тесла приведены на рис.7. Из представленных на рис.7 зависимостей следует, что имеет место частичное восстановление ферромагнитного состояния в интервале температур от ~240К до ~350К, если магнитное поле превышает некоторое критическое значение H_k, которое заметно возрастает с увеличением температуры при $T>T_f$ [1].

Магнетокалорические материалы на основе соединений Mn(As,Sb) с уменьшенным значением температурного гистерезиса

Измерения МКЭ также проводились прямым методом: вставка для измерения МКЭ представляла собой двойную нержавеющую трубку, откачиваемую до высокого вакуума ~10^{-4} мм.рт.ст., с бифилярно намотанной печкой. Образец приклеивался на тонкую пластиковую сетку, которая крепилась в свою очередь на пластмассовые кольца. Внутри образца помещался спай термопары медь-константан, который дополнительно закреплялся сплавом Вуда. Выходной сигнал с термопары измерялся нановольтметром Keithley 2182. Чувствительность метода в значительной мере определялась тем, что можно было измерять относительные изменения температуры с точностью до 0,001 К.

Вставка с образцом помещалась в электромагнит, который создавал необходимое магнитное поле. Вакуум, тонкая термопара и пластиковая подставка для образца позволили минимизировать отвод тепла и выполнить условие адиабатичности во время измерений. Измерения проводились следующим образом: при некоторой стабильной температуре с помощью быстродействующей электронной выпрямительной схемы включался ток через магнит и устанавливалось необходимое значение магнитного потока ΔН, время установления которого составляло порядка 3 с. Затем измерялась величина ΔТ-эффекта и поле плавно выводилось.

На рис 8 представлены температурные зависимости МКЭ в соединении MnAs в магнитном поле 12 кЭ в области фазового перехода.

Эти зависимости исследованы для двух случаев. Зависимость 1 соответствуют случаю, когда образец нагревается из ферромагнитной области Т < 300 К и температура достигает значений, при которых происходит переход, а далее образец переходит в парамагнитное состояние. Очевидно, что величина эффекта в этих полях достигает ΔТ = 0,3 К при температуре Т = 309 К в магнитном поле Н = 12,5 кЭ. Во втором случае (зависимость 2) образец охлаждался из парамагнитной области Т > 320 К до комнатной температуры. В этом случае величина эффекта достигает значительно большего значения ΔТ = 0,88 К при температуре 306 К. Таким образом, наблюдается достаточно заметный температурный гистерезис МКЭ в зависимости от термической предыстории образца (нагрев или охлаждение). Эти данные указывают на то, что в образце сосуществуют метастабильные ферро- и парамагнитные фазы, причем МКЭ обусловлен переходом из парамагнитной в ферромагнитную фазу. Поскольку относительное соотношение ферромагнитной и парамагнитной фаз в образце неодинаковы при нагреве и охлаждении в области перехода, величина магнитокалорического эффекта приобретает разные значения в зависимости от термической предыстории образца. На это также указывают результаты, представленные на рис. 8. (зависимость 3), которые отображают поведение МКЭ после предварительного намагничивания образца при этой же температуре. Первое

включение магнитного поля индуцирует больший МКЭ (зависимость 2). При выключении магнитного поля (H = 0) в образце остается большое количество ферромагнитной фазы и меньшее количество парамагнитной фазы по сравнению с начальным состоянием. Очевидно, что вторичное включение магнитного поля будет приводить к меньшему значению МКЭ, поскольку сам эффект обусловлен переходом из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

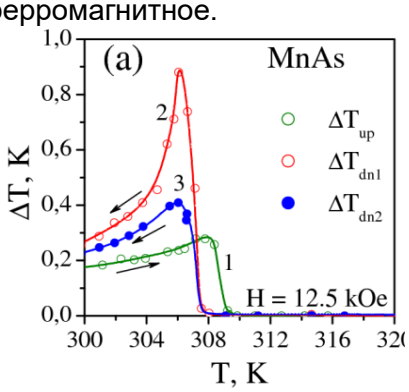


Рисунок 8 - Температурная зависимость МКЭ соединения MnAs в магнитном поле 12,5 кЭ (ΔT_{up} – измерения МКЭ при нагреве образца; ΔT_{dn1} и ΔT_{dn2} – при охлаждении).

Эксперимент показал, что уменьшение температурного гистерезиса в MnAs возможно при небольших количествах замещения мышьяка сурьмой. На рис. 9 и на рис.10. показаны температурные зависимости МКЭ составов $MnAs_{1-x}Sb_x$ при нагреве (зависимость 1) и охлаждении (зависимости 2 и 3).

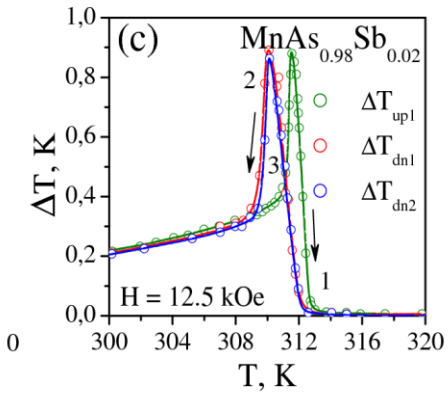


Рисунок 9 - Температурная зависимость МКЭ $MnAs_{0,98}Sb_{0,02}$ в магнитном поле 12,5 кЭ (ΔT_{up} – измерения МКЭ при нагреве образца; ΔT_{dn1} и ΔT_{dn2} – при охлаждении).

Выявлено, что в $MnAs_{0,98}Sb_{0,02}$ величина МКЭ при нагревании (зависимость 1) и охлаждении (зависимости 2 и 3) практически равны и составляет $\Delta T = 0,88$ K. Так же следует отметить, что в указанном составе МКЭ при повторном включении магнитного поля (зависимость 3) сохраняется практически такой же, как и МКЭ при первом включении магнитного поля. По-видимому, данный эффект вызван тем, что в составе $MnAs_{0,98}Sb_{0,02}$ соотношение ферромагнитных и парамагнитных фаз при нагревании и охлаждении практически одинаковое.

Для составов $MnAs_{1-x}Sb_x$ выполнены исследования полевых зависимостей намагниченности в магнитном поле до 140 кЭ при последовательном повышении температуры (с небольшим шагом ΔT) вблизи точки фазового перехода (см. рис. 11.). При температурах вблизи T_c наблюдаются скачки намагниченности в полях, превышающих критическое значение H_{cr}. Этот эффект связан с тем, что при $H > H_{cr}$ магнитное поле индуцирует в парамагнитной фазе зарождение микроскопических объёмов с ферромагнитным упорядочением.

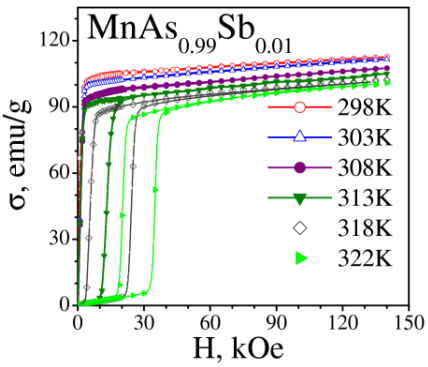


Рисунок 10 - Полевые зависимости удельной намагниченности $MnAs_{0.99}Sb_{0.01}$ вблизи температуры фазового перехода.

Вблизи H_{cr} наблюдается заметный полевой гистерезис, что указывает на сосуществование метастабильных парамагнитных и ферромагнитных фаз. Для расчета изменения магнитной энтропии (ΔS) также использовано соотношение Максвелла. Установлено, что максимальное изменение магнитной энтропии в MnAs составляет примерно 40 Дж/кг·К при изменении магнитного поля от 0 до 140 кЭ вблизи Т = 307 К. Аналогичные расчеты для соединения $MnAs_{0,98}Sb_{0,02}$ позволили рассчитать значение ΔS = 35 Дж/кг·К вблизи температуры перехода при Т = 315 К в поле 140 кЭ.

Из полученных результатов следует, что магнитоструктурный фазовый переход в Mn(As,Sb) сопровождается значительным изменением магнитной энтропии ΔS_m и энтропии, связанной с трансформацией кристаллической структуры ΔS_T. В величину ΔS_m должны входить магнитоупругие вклады, обусловленные зависимостью обменных интегралов от межатомных расстояний и зависимостью намагниченности от объема элементарной ячейки V_0. Скачок энтропии в области перехода также происходит из-за того, что энергия электронной подсистемы резко зависит от объема V_0. Следовательно, магнитоупругие взаимодействия играют важную роль в области перехода, что, по-видимому, проявляется в колоссальном магнитокалорическом эффекте, который индуцируется при комбинированном воздействии магнитного поля и давления.

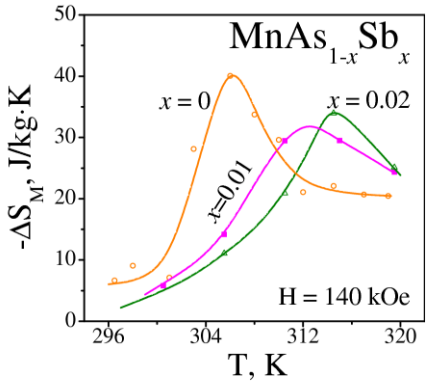


Рисунок 11 - Температурная зависимость изменения энтропии для поля 140кЭ в Mn(As,Sb)

Выявлено, что в составах с небольшим замещением мышьяка на сурьму температурный гистерезис МКЭ в области фазового перехода минимизируется. Этот результат эксперимента позволяет утверждать, это составы Mn(As,Sb) являются перспективными магнитокалорическими материалами для реализации в магнитных охлаждающих устройствах.

Установлено, что при рассмотрении фазового перехода в MnAs следует учитывать не только вклад в энтропию от изменения параметра магнитного упорядочения, но и вклад в энтропию от изменения объема элементарной ячейки.

Основные вклады в термодинамический потенциал, изменяющиеся при фазовом переходе первого рода в MnAs, обусловлены изменением энергии обменного взаимодействия и энергией электронной и кристаллической подсистем вследствие структурной трансформации и магнитоупругого взаимодействия между кристаллической и магнитной подсистемами.

Магнитоструктурные фазовые переходы в железосодержащих составах арсенида марганца

Результаты измерений температурных зависимостей намагниченности состава $Mn_{0,99}AsFe_{0,01}$ при напряженности магнитного поля 200Э и 10 кЭ приведены на рис. 12, 13.

Из особенностей представленных зависимостей следует, что разрушение упорядоченного ферромагнитного состояния для $Mn_{0,99}AsFe_{0,01}$ в результате магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода наблюдается при нагреве до температуры T_u= 290К и «появление» магнитного порядка при T_{u1} = 280К. Имеет место восстановление ферромагнитного состояния выше температуры фазового магнитного перехода 1-го рода T_u =290К.

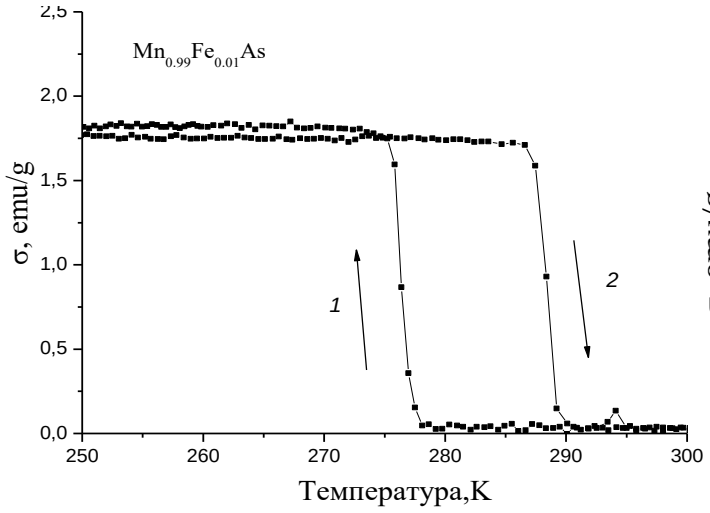


Рисунок 12 - Температурные зависимости удельной намагниченности $Mn_{0,99}AsFe_{0,01}$ в магнитном поле напряженностью 200Э при нагреве и охлаждении (1 и 2 соответственно).

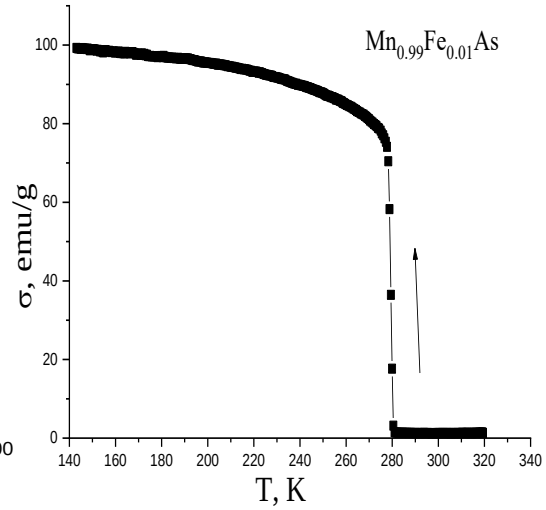


Рисунок 13 - Температурные зависимости удельной намагниченности $Mn_{0,99}AsFe_{0,01}$ при напряженности магнитного поля 10 кЭ.

Выполнены измерения зависимостей удельной намагниченности в магнитном поле до 100 кЭ при последовательном повышении температуры (с небольшим шагом ΔT) (рис. 14). При температурах вблизи T_u наблюдаются резкие изменения удельной намагниченности в магнитных полях, превышающих критическое значение H_{cr}. Это явление связано с тем, что при $H > H_{cr}$ магнитное поле индуцирует в парамагнитной фазе микрообласти с ферромагнитным упорядочением. Вблизи H_{cr} наблюдается заметный полевой гистерезис, что указывает на сосуществование метастабильных парамагнитных и ферромагнитных фаз.

Расчетная температурная зависимость магнитокалорического эффекта полученная из соотношений Максвелла в $Mn_{0,99}AsFe_{0,01}$ приведена на рис. 15. Максимальное значение магнитокалорического эффекта наблюдается при температуре T_u =290 К фазового магнитного перехода 1-го рода.

Используя изотермы намагничивания, рассчитаны изотермические изменения энтропии (ΔS) при заданном изменении магнитного поля для конкретных температур и построены зависимости $-\Delta S(T)$.

Установлено, что максимальное изменение магнитной энтропии для $Mn_{0,99}AsFe_{0,01}$ составляет примерно 28 Дж/кг·К при изменении величины напряженности магнитного поля от 0 до 100 кЭ.

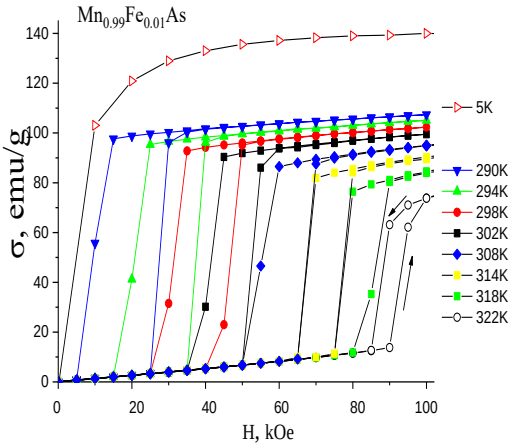


Рисунок 14 - Зависимости удельной намагниченности σ=f(H) состава $Mn_{0,99}AsFe_{0,01}$ при нагреве и охлаждении вблизи температуры фазового перехода

Оценка величины МКЭ определенная из соотношений Максвелла является не вполне корректной, поскольку при вычислениях не учитывается наличие сильного гистерезиса намагниченности в области перехода, что является характерным для фазовых переходов первого рода.

Оценить изменение энтропии магнитной подсистемы можно на основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса, справедливого для фазовых переходов первого рода. Если при фазовом переходе имеет место скачок намагниченности ΔI при критическом поле H_{cr}, то выполняется соотношение: $dH_{cr}/dT=-\Delta S_T/\Delta I$, где ΔS_T - скачок энтропии вследствие структурной трансформации кристаллической решетки.

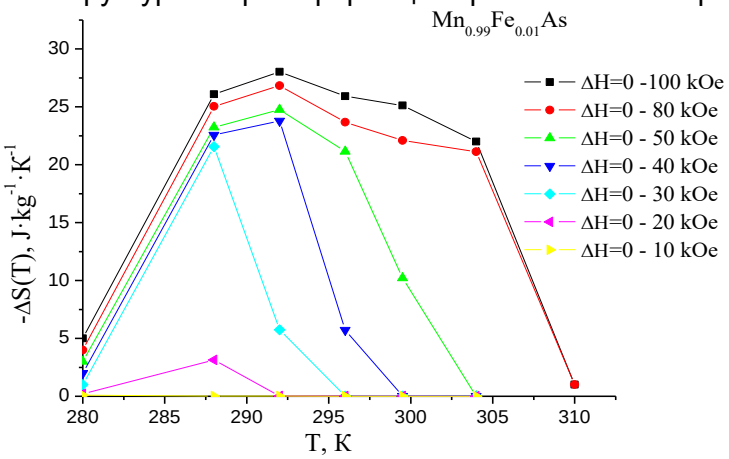


Рисунок 15 - Зависимость величины магнитокалорического эффекта в $Mn_{0,99}AsFe_{0,01}$ при изменении величины магнитного поля

Учитывая, что $\Delta I = \Delta\sigma\cdot\rho$, $\Delta\sigma\cdot = 100$ emu/g, $\rho = 6.5$ g/cm^3, $dH_{ск}/dT = 0.2\cdot10^4$ Oe/K, получим $\Delta S_m = 17$ J/kg·K. Вклад в изменение энтропии ΔS_T за счет скачка молярного объема ΔV_m при структурной трансформации мы оценили по формуле Клайперона - Клаузиуса, справедливой для фазовых переходов первого рода и связывающей изменения ΔV и ΔS_T со смещением температуры фазового перехода первого рода T_c под давлением: $\Delta S_T = \Delta V\left(\frac{dT}{dP}\right)^{-1}$

Из экспериментальных данных [19] имеем:

$$\Delta V_m/V_m \approx -1{,}7\ 10^{-2}\ (V_m \approx 2\cdot10^{-5}\ m^3/mol).$$

Величина смещения с прикладываемым давлением составляет $dT_c/dP \approx 1.65$ K/GPa [20, 21]. Учитывая, что 1 моль MnAs содержит 0.130 kg получим $\Delta S_T \approx 16$ J/kg·K.

Из полученных данных следует, что магнитоструктурный фазовый переход в $Mn_{0,99}AsFe_{0,01}$ сопровождается заметным изменением магнитной энтропии ΔS_m и энтропии, связанной с трансформацией кристаллической структуры. В величину ΔS_m должны входить магнитоупругие вклады, обусловленные зависимостью обменных интегралов от межатомных расстояний и зависимостью намагниченности от объема элементарной ячейки V_0. Скачок энтропии в области перехода также происходит из-за того, что энергия электронной подсистемы зависит от объема V_0. Следовательно, магнитоупругие взаимодействия в области фазового перехода играют важную роль, что отражается на величине магнитокалорического эффекта, который индуцируется при комбинированном воздействии магнитного поля и давления.

На полевых зависимостях намагниченности при температурах вблизи магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода наблюдаются заметные изменения намагниченности в полях, превышающих критическое значение H_{cr}. Этот эффект обусловлен тем, что при $H > H_{cr}$ внешнее магнитное поле индуцирует зарождение в парамагнитной фазе ферромагнитного упорядочения. Наблюдается заметный полевой гистерезис H_{cr}, что также указывает на существование метастабильных парамагнитных и ферромагнитных фаз.

Реализация высоких значений магнитокалорического эффекта за счет изменения магнитной энтропии в области магнитного фазового превращения лимитируется наличием неоднородных магнитных состояний в смеси гексагональных и ромбоэдрических кристаллических фаз в области температур фазового перехода.

Композитный материал для магнитных рефрижераторов на основе монокристаллов арсенида марганца

Для создания магнитных рефрижераторов нового поколения необходим поиск новых материалов с гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ), создающим возможность понижения температуры материала при наложении магнитного поля. К числу таких материалов относятся составы на основе арсенида марганца. К ним можно отнести и $MnAs_{0,99}Sb_{0,01}$ с величиной магнитокалорического эффекта ~0,85 °С при изменении индукции магнитного поля от 0 до 1,2 Тесла.

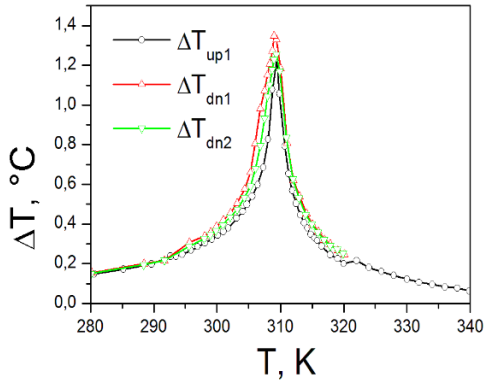
Была поставлена задача - увеличить величину МКЭ вещества на основе MnAs со структурой типа B8 при изменении магнитного поля от 0 до 1,2 Тесла и обеспечить обратимость МКЭ в циклах нагрев – охлаждение вблизи температуры Кюри, что позволит улучшить технические характеристики и обеспечит возможность использования таких материалов при изготовлении магнитных рефрижераторов.

Для решения задачи созданы композиты из микрокристалических порошков MnAs зафиксированных в полимерной матрице. В качестве компаунда использован клей эпоксидный универсальный ЭДП, ПВА и БФ-4. Текстурированные композиты получены при затвердевании шихты в поле постоянного магнита. Также получены и изотропные образцы, для которых загустевшую массу выдерживали в течение суток под давлением до 20 кбар. Объем полимерной матрицы не превышал 5-8 % от объема композита.

Для определения фазового состава образцов изучены дифрактограммы в Cu K_α - излучении на порошках. Анализ дифрактограмм показал на высокую однородность полученных материалов.

Измерения МКЭ композитов проведены прямым методом с применением магнитного поля 1,2 Тесла.

Установлено, что МКЭ для композита на основе MnAs в полимерной матрице клея ПВА, выдержанного в течение суток под давлением 10 кбар, демонстрирует максимальное значение величины МКЭ ($\Delta T = 1,2°C$ для нагрева, 1,3 °С для охлаждения, см. рис. 16), по сравнению с прототипом 0,87 °С при одном и том же изменении магнитного поля до 1,2 Тесла.



ΔT_{up1} - МКЭ при нагреве, ΔT_{dn1} - МКЭ при первом охлаждении,
ΔT_{up1} - МКЭ при втором охлаждении,
Рисунок 16 - МКЭ композита на основе MnAs в полимерной матрице клея ПВА выдержанного в течение суток под давлением 10 кбар [22, 23]

Важным результатом этого эксперимента является тот факт, что МКЭ приобретает обратимый характер в циклах нагрев – охлаждение и максимум нагрева и охлаждения наблюдаются практически при одной температуре T = 309 K. Этот эффект, по-видимому, обусловлен остаточным давлением, действующим на частицы MnAs со стороны полимерной матрицы.

Синтезирован композитный материал приготовленный из микрокристаллических порошков арсенида марганца, зафиксированных в полимерной матрице ПВА. Установлено, что такой композит обладает большей величиной магнетокалорического эффекта по сравнению с MnAs. Введение арсенида марганца в полимерную матрицу ПВА приводит к уменьшению температурного гистерезиса и вызывает более значительное изменение температуры вещества хладагента при изменении магнитного поля, что позволит использовать его в магнитных рефрижераторах. Преимуществом нового материала по сравнению с известными, является улучшение технических характеристик магнитных рефрижераторов.

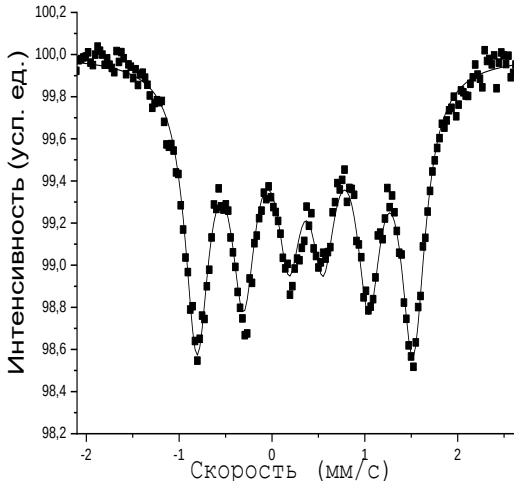
ЯГР исследования $Mn_{0,99}AsFe_{0,01}$ на ядрах ^{57}Fe

Для получения дополнительных сведений о магнитном состоянии исследуемых объектов на микроуровне выполнен эксперимент методом ядерного гамма-резонанса (ЯГР), основанного на эффекте Мессбауэра. Эксперимент проведен в геометрии пропускания, используя режим постоянных ускорений, при различных температурах. Источник резонансного γ-излучения ^{57m}Co (Rh). Изомерные сдвиги рассчитаны относительно α-Fe. В процессе синтеза в исследуемые сплавы введены в качестве зондов ионы железа, обогащенные изотопом ^{57}Fe.

При подготовке синтеза каждого состава мессбауэровского эксперимента, при смешивании порошкообразных компонент, часть порошка Mn была замещена порошком мессбауэровского изотопа ^{57}Fe (1 - 2 ат. %). Замещение одного – двух атомных процентов основного компонента на железо, обогащенное изотопом ^{57}Fe является общепринятым приемом в технике проведения мессбауэровского эксперимента. Введение такого количества изотопа позволяет изучать особенности локальных взаимодействий в веществах, с минимальным воздействием на их свойства. Процедура получения образцов не отличалась от ранее описанной для составов, не содержащих мессбауэровской добавки.

Мессбауэровские измерения проведены на арсениде марганца. Для получения наиболее четких спектров, необходимо отфильтровывать излучение 57-Fe с энергией 14,4 кЭв. В качестве упаковки образца выбрана алюминиевая фольга, практически прозрачная для гамма – излучения. Для получения ЯГР-спектров высокого качества, необходимо оставаться в границах приближения «тонкого поглотителя». В нашем случае, это означает, что вес образца не должен превышать 30-40 мг на квадратный сантиметр площади пропускания гамма - излучения. Для соблюдения перечисленных условий, готовились порошкообразные образцы, нанесенные на подложку из

алюминиевой фольги, выполненную в виде кюветы общей площадью порядка 3 кв.см. Вес порошка поглотителя составлял не более 120 мг.



Site Parameters				
	CS	e	H	w3
	(mm/s)	(mm/s)	(T)	(mm/s)
Sextet	0.36	0.006	7.24	0.15

Рисунок 17 - Мессбауэровский спектр $Mn_{0,99}Fe_{0,01}As$ на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре

Для наиболее равномерного нанесения порошка на подложку, его разводили смесью клея БФ и спирта, с последующим высушиванием.

На рис. 17 приведен мессбауэровский спектр $Mn_{0,99}Fe_{0,01}As$ снятый при комнатной температуре, который достаточно хорошо описывается одним секстетом с величиной эффективного поля на ядрах ^{57}Fe ~ 7,2 Тл.

При увеличении температуры, наблюдается уменьшение величины эффективного магнитного поля H_{eff} вплоть до температуры ~500 К (рис. 18). При 550 К мессбауэровский спектр арсенида марганца представляет собой монолинию и не имеет магнитной составляющей в виде Зеемановского сверхтонкого магнитного расщепления. Т.е. вплоть до температуры ~500 К имеет место ферромагнитное упорядоченное состояние в микроразмерных областях.

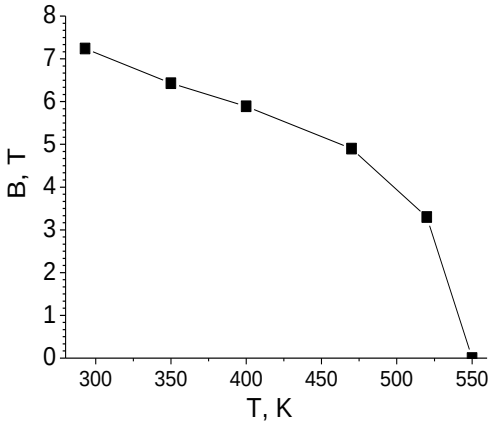


Рисунок 18 - Температурная зависимость изменения величины эффективного магнитного поля на ядрах ^{57}Fe

На рис. 19 представлены ЯГР спектры $Mn_{0,99}Fe_{0,01}As$, измеренные при различных температурах.

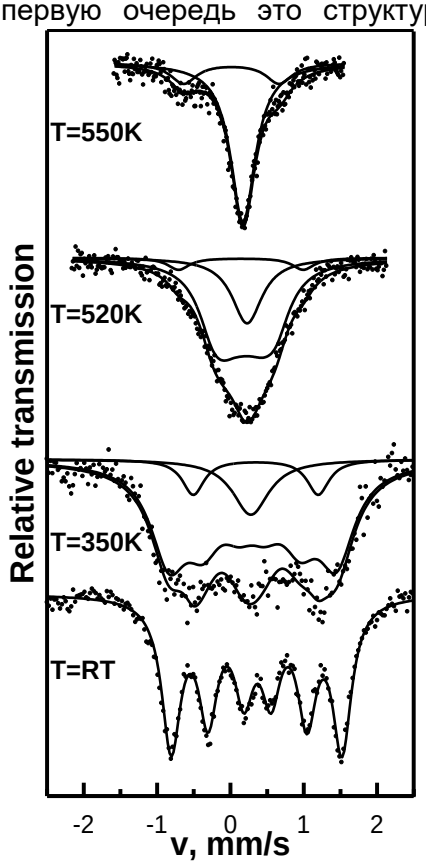
Спектр $Mn_{0,99}Fe_{0,01}As$ снятый при комнатной температуре достаточно хорошо описывается одним секстетом с величиной эффективного магнитного поля на ядрах ^{57}Fe ~ 7,2 Тесла. Изомерный сдвиг равен 0,45 (2) мм/с и электрическое квадрупольное расщепление близко к 0 мм/с для атомов железа, имеющие 8 атомов марганца в ближайшем окружении.

Уширения линий секстета характерно для усиления проявления парамагнитного состояния. Результаты мессбауэровских измерением указывают на существование

неупорядоченных ферромагнитных фаз в исследуемых составах. С увеличением температуры ферромагнитное упорядочение ослабевает. Чем выше температура, тем меньше величина эффективных магнитных полей $H_{Эфф}$ на ядрах ^{57}Fe. При температуре 550 К, мессбауэровский спектр состоит из монолинии, и не включают в себя упорядоченную по спину магнитную составляющую. Это означает, что выше Tu = 315K в MnAs имеется присутствие ферромагнитного упорядочения в кристаллических блоках до температуры T~ 500 К.

При наложении внешнего магнитного поля происходит выстраивание магнитных моментов локальных ферромагнитных областей по полю. Равенство значений намагниченности до температуры фазового перехода T_u=315K и при температурах выше этого значения в магнитном поле B=14 Тесла указывает на сохранение величины магнитного момента атома марганца $\mu_{Mn}=3,37\mu_B$.

Определим основные изменения, определяющие фазовый переход 1-го рода из ферромагнитного состояния в неупорядоченное суперпарамагнитное состояние. В первую очередь это структурный переход со скачкообразным ростом искажений кристаллической решетки MnP - типа и дезориентации их в образовавшихся блоках. Поскольку ось легкого намагничивания в базисной плоскости блоков совпадает с направлением искажений – смещением атомов марганца, то структурная блочная неупорядоченность, в основном, определяет дезориентацию магнитных моментов блоков, приводя к возникновению суперпарамагнитного состояния.



При наложении внешнего магнитного поля выше T_u=315K происходит ориентация магнитных моментов блоков вдоль направления поля с установлением одноосного ферромагнитного состояния.

Рисунок 19 - ЯГР спектры $Mn_{0,99}Fe_{0,01}As$ на ядрах ^{57}Fe при различных температурах

При наложении магнитного поля в базисной плоскости ориентация магнитных моментов блоков происходит в меньших по величине магнитных полях, чем при наложении поля нормально базисной плоскости.

В случае, если одноосное блочное упорядочение в ферромагнитной фазе зафиксировать, например, подложкой пленки арсенида марганца, то в этом случае имеет место обычный фазовый переход 2-го рода.

Суперпарамагнитное состояние представляет собой разупорядоченные локальные ферромагнитные блоки. При наложении внешнего магнитного поля происходит выстраивание магнитного момента локальных ферромагнитных областей по полю. Равенство значений намагниченности до температуры фазового перехода T_u=315K и при температурах выше этого значения в магнитном поле с индукцией B=14 Тл указывает на сохранение величины магнитного момента атома марганца $\mu_{Mn}=3,37\mu_B$.

Заключение

Проведенные исследования магнитных свойств MnAs, $MnAs_{0,99}P_{0,01}$, $MnAs_{0,98}P_{0,02}$ показали, что с увеличением содержания фосфора происходит понижение температуры фазового перехода 1-го рода с одновременным ростом сжатия решетки в плоскости базиса.

Магнитное поле с индукцией B = 14 Тл при температурах выше 280 K приводит к восстановлению упорядоченного ферромагнитного состояния – развороту векторов намагничивания кристаллитов в направлении внешнего магнитного поля. Это приводит

к восстановлению гексагональной фазы $B8_1$ и проявлению характерного для нее ферромагнитного упорядочения. Решающую роль в этой трансформации играет магнитоупругое взаимодействие кристаллической решетки и магнитное упорядочение благодаря наличию магнитострикции в этих материалах [19]. Допирование фосфором приводит к увеличению магнитной анизотропии отдельных блоков, в результате чего для установления ферромагнитного упорядочения требуются большие по величине магнитные поля по сравнению с образцами арсенида марганца без замещения мышьяка фосфором.

Внешнее магнитное поле, приложенное в парамагнитной области температур, приводит к частичному восстановлению ферромагнитного состояния, изменению изотермической магнитной энтропии и скачку Δs_m в области перехода, как в $MnAs_{0,97}P_{0,03}$, так и $MnAs_{0,95}P_{0,05}$.

Установлено, что в составах на основе MnAs замещение As на P при температурах выше T_u=280 K приводит к сложному магнитоструктурному фазовому переходу, который характеризуется сильным магнитоупругим взаимодействием кристаллической и магнитной структур. Показано, что выше T_u в исследуемых составах существует суперпарамагнитное состояние, обусловленное наноразмерными кристаллитами. Это состояние подвергается разрушению в сильном магнитном поле, наблюдается и деградация эффекта в циклических магнитных полях [24].

Установлено, что в составах при небольшом замещении ионов Mn на Sb температурный гистерезис МКЭ в области фазового перехода минимизируется, что делает соединения Mn(As,Sb) перспективными магнитокалорическими материалами.

Основные вклады в термодинамический потенциал, изменяющиеся при фазовом переходе первого рода в MnAs, обусловлены изменением энергии обменного взаимодействия и энергией электронной и кристаллической подсистем вследствие структурной трансформации и магнитоупругого взаимодействия между кристаллической и магнитной подсистемами.

Синтезирован композитный материал приготовленный из микрокристаллических порошков арсенида марганца, зафиксированных в полимерной матрице ПВА, с более высоким и обратимым по сравнению с MnAs значением магнитокалорического эффекта. Введение арсенида марганца в полимерную матрицу ПВА приводит к увеличению магнитокалорического эффекта, уменьшает температурный гистерезис и вызывает большее изменение температуры материала при воздействии изменяющегося по величине внешнего магнитного поля, что позволяет использовать его в магнитных охлаждающих устройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов БРФФИ №Ф12Р-067, №Т16Р-170, №Т20Р-204.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franco V., Blazquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramirez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. Progress in Materials Science, 2018, vol. 93, pp. 112–232. Doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.005.

2. Gschneidner K. A. The Magnetocaloric Effect, Magnetic Refrigeration and Ductile Intermetallic Compounds. Acta Materialia, 2009, vol. 57, pp.18–28. Doi: 10.1016/j.actamat.2008.08.048.

3. Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.V. Recent developments in magnetocaloric materials. Reports on Progress in Physics, 2005, vol. 68, pp.1479–1539. Doi: 10.1088/0034-4885/68/6/R04.

4. Pankratov N.Y., Mitsiuk V.I., Ryzhkovskii V.M., et.al. Direct measurement of the magnetocaloric effect in MnZnSb intermetalic compound. J. Magn. Magn. Mater, 2019, vol. 470. pp. 46-49. Doi: 10.1016/j.jmmm.2018.06.035.

5. Val'kov V.I., Gribanov I.F., Todris B.M., et.al. Features of the formation of magnetocaloric phenomena in the systems $Mn_{1-t}Ti_tAs$ and $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$. Physics of the Solid State, 2018, vol. 60, no. 6, pp. 1113–1121. Doi: 10.1134/S1063783418060343.

6. Mitsiuk V.I., Govor G.A., Budzynski M. Phase transitions and magnetocaloric effect in MnAs, $MnAs_{0.99}P_{0.01}$, and $MnAs_{0.98}P_{0.02}$ single crystals. Inorganic Materials, 2013, vol. 49, pp.14–17. Doi: 10.1134/S002016851301007X.

7. N.Y. Pankratov, V.I. Mitsiuk, et.al., Giant magnetocaloric effect in the region of magnetic phase transition in Mn(As,Sb), Solid State Phenomena, 190 (2012), 343, https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.190.343.

8. N. Pankratov, V. Mitsiuk, A. Vetcher, et.al., Giant magnetocaloric effect in composites based on polymeric matrix and manganese arsenide, EPJ Web of Conferences, 185 (2018), 05010.

9. Sivachenko A.P., Mityuk V.I., Kamenev V.I et.al. Magnetostrictive and magnetocaloric effects in $Mn_{0,89}Cr_{0,11}NiGe$. Low Temperature Physics, 2013. vol. 39, № 12. pp. 1051-1054. Doi: 10.1063/1.4843196.

10. I.F.Gribanov, E.A. Zavadskii. Magnetovolume Effects in MnAs. Role of Space Spin Correlations. Phys.Stat.Sol. (b) 142(2) (1987) 559-568.

11. J. Łażewski, P. Piekarz, K. Parlinski. Mechanism of the phase transitions in MnAs. Phys. Rev. B 83 (2011) 054108.

12. V.I. Mitsiuk, N.Yu.Pankratov, G.A. Govor, et.al., Magnetostructural phase transitions in manganese arsenide single crystals, Physics of the Solid State, 54 (2012) https://doi.org/10.1134/S1063783412100241.

13. K.-U. Neumann, K.R.A. Ziebeck, F.Jewiss, L.Däweritz, K.H.Ploog, A.Murani. Magnetic correlations in the paramagnetic phases of MnAs. Physica B 335, 34 (2003).

14. G.A.Govor. Structural aspects of phase transition in alloy systems with structure close NiAs-type, in: Double Exchange in Heusler Alloys and Related Materials. Ed. by K. Baerner (Research Signpost, Trivandrum, Kerala, India, 2007), p. 29–62.

15. Bacon G.E., Street R. Magnetic Structure of Manganese Arsenide. Nature 175(4455) (1955) 518-520.

16. Sirota N. N., Vasilev E. A., Govor G. A. Orthorhombic distortions and magnetic properties of manganese arsenide. Phys. status solidi a-applied research 5(1) (1971).

17. S. Kido, H. Ido. Forced magnetostrictions on $MnAs_{1-x}P_x$ ($x < 0.275$) under pulsed magnetic field up to 300 kOe. J. Magn. Magn. Mater. 70 (1987) 207.

18. F. Gronvold, S. Snildal, Manganese Monoarsenide. Thermodynamic properties in the range 5 to 700K and transition behaviour, Acta Chem. Scand., 24 (1970), 285.

19. A. Zieba, Y. Shapira, S. Foner. Phys.Lett. 91A, №5, 243 (1982).

20. I.F. Gribanov, E.A. Zavadski. Phys.Stat.Solidi B 142, 559 (1987).

21. N. Menjuk, J. Kafalas, K. Dwight, J. Goodenough. Phys.Rev. 177, 942 (1969).

Глава 25 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Овчинников Е.В., Возняковский А.П., Возняковский А.А., Эйсымонт Е.И.
Учреждение образования «Гродненский государственный университет им. Янки Купалы»,
г.Гродно, Беларусь, ovchin@grsu.by
Научно-исследовательский институт синтетического каучука им.С.В.Лебедева, г.Санкт-Петербург, Россия, voznap@mail.ru
Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе,
г.Санкт-Петербург, Россия, alexey_inform@mail.ru

В настоящее время большое количество растительных отходов накоплено за время существования лесоперерабатывающей промышленности. Огромные запасы коры, гидролизного лигнина в основном хранятся на свалках отходов производства. Условия хранения не обеспечивают безопасное хранение отходов лесопереработки, и в последнее время предприятия часто сталкиваются с проблемой его самовоспламенения, что представляет реальную угрозу резкого ухудшения экологической обстановки. Наличие таких хранилищ отходов растительного сырья выводят из сельскохозяйственного оборота огромные территории, также полностью исключая их из любой другой эксплуатации.

Необходимо отметить, что данный вопрос также затрагивает и утилизацию лигнина. Основных процессом получения этанола из древесины является метод гидролиза серной кислотой исходного древесного сырья. Поучаемы в ходе гидролизной обработки растительного сырья спирты, являются продуктами, которые по теплотворности не уступают широко распространенным видам жидкого топлива. Таким образом, без решения фундаментальной задачи утилизации растительных отходов в количествах, как минимум, сдерживающих дальнейший рост его накопления на площадях хранения отходов предприятий, может привести к серьезной экологической проблеме. В этой связи способы утилизации коры, лигнина с целью улучшения экологической обстановки в местах его хранения, основанные на чисто узкоспециализированных химических процессах, оказываются малоуспешными.

Для решения фундаментальной проблемы утилизации коры хвойных деревьев, гидролизного лигнина предполагается использовать методику самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Предполагается, что целевым продуктом процесса СВС будет карбонизированный продукт по своим характеристикам относящийся к классу пористых углеродов. Материалы этого класса имеют широкий спектр областей применения (сорбенты, биология, полимерное материаловедение, атомная промышленность).

Широкое применение материалов на основе графита обусловлено уникальным сочетанием свойств, присущих данному материалу: высокой термостойкостью (в бескислородной атмосфере – до 3500 К, в окислительной атмосфере – до 600 К), такие как низкая плотность, стойкостью к действию высоких температур и коррозии, самосмазыванием, высокой электропроводностью и теплопроводностью, низким коэффициентом трения, химической инертностью в нейтральной и восстановительной атмосферах. Графит можно рассматривать как конструкционный материал для работы при высоких температурах, без смазки, в агрессивных средах, как герметизирующий материал [1] – [10].

Существенным недостатком графита является относительно низкая механическая прочность, поэтому при создании материалов на его основе стремятся различными методами добиться повышения прочности материала с сохранением или улучшением при этом необходимых эксплуатационных свойств.

В частности, герметизирующие материалы подвержены при эксплуатации воздействию кратковременных локальных нагрузок, большой разницы давления на границе контакта различных сред, высокой разнице в значениях теплопроводности

контактирующих тел, фрикционному взаимодействию, электромагнитным полям и т.д. Все это происходит в условиях диффузии сред, нарушающей равновесное состояние материалов, поэтому важным свойством уплотнительных материалов является стабильность физической и химической структуры. Материалы на основе графита могут использоваться, главным образом, в сальниковых уплотнениях, работающих при высоких температурах и давлениях герметизируемой среды.

Углеродные материалы, особенно графит, имеют важное стратегическое значение, т.к. применяется во многих областях сферах деятельности человека, начиная от ядерной промышленности, где графит используется для изготовления стенок реактора и заканчивая авиационной и космической отраслью, где данный углеродный материал применяется для изготовления термостойких прокладок к двигателям, электродов для аккумуляторов, теплообменников и т.д. При изготовлении композиционных материалов на основе углеродсодержащих материалов используют различные типы веществ: натуральный графит и искусственный графит; коксующиеся материалы (нефтяной, пековый, литейный); сажу (керамическую и газоканальную); каменный (антрацит) и древесный угли. В качестве связующих материалов применяют каменноугольные смолы и пеки, полимерные материалы, антраценовое масло и т.п. В таблице 1 приведены свойства некоторых углеграфитовых композиций.

Таблица 1 – Свойства углеграфитовых композиций

Параметры	Композиция		
	коксовая	графитовая	сажевая
Удельный вес	1,35 – 1,82	1,53 – 1,61	1,62 – 1,79
Предел прочности, МПа при растяжении при сжатии при изгибе	 11 – 51 41 – 2002 26 – 103	 6 – 12 22 – 44 14 – 27	 13 – 22 52 – 114 22 – 51
Модуль упругости, ГПа	3,5 – 12,5	6 – 9,5	3,4 – 8,5
Коэффициент термического расширения, 10^{-6}/К: 100 °С 2900 °С	 0,4 – 6 1,3 – 8,4	 0,19 – 0,38 2,1 – 3,2	 6 – 7 6 – 9,5
Удельное электросопротивление, Ом·мм^2/м	7,5 – 26	12 – 15	36 – 81

Термином «графит» определяют в общем различные материалы, отличающиеся друг от друга структурой и свойствами.

Синтетический графит представляет собой искусственное вещество, изготовленное путем температурной обработки аморфных углеродных материалов. Существующих исходных видов аморфного углерода, используемые в качестве полуфабрикатов, для получения графита достаточно много, он может быть получен из нефти, угля или природных и синтетических органических материалов. Общим для всех прекурсоров графита является то, что они должны содержать углерод. Графит – это углерод, специфическая форма углерода, поэтому он может быть получен только из других углеродсодержащих веществ. Графит является основным источником получения графеновых материалов методом сверху вниз. При получении синтетического графита обязательным условием является температурная обработка свыше 2500°С, что представляет собой высокие энергозатраты. Игольчатый кокс является наиболее перспективным сырьем для производства искусственного графита, обладающего преимуществами перед природным материалов вследствие лучших физико-химических характеристик: удельной емкости, значительно улучшают плотность энергии аккумуляторов. Экологическим методом получения синтетического графита является технология получения из растительного сырья, что позволяет проводить процесс графитизации при более низких температурах [11] – [15].

Среди углеродных материалов технический углерод (ТУ) является наиболее широко применяемым в промышленности. Это обусловлено его доступностью, дешевизной и свойствами. Около 70% технического углерода применяется для модифицирования полимеров, а также увеличения электропроводности модифицируемых материалов. В последнее время появились новые направления использования ТУ, отвечающие основным глобальным проблемам промышленного производства и экологии. Данные материалы применяются в таких направлениях, как: использование технического углерода в солнечных батареях; сенсибилизация красителей; в промышленных батареях и суперконденсаторах; для решения ряда экологических задач; при производстве недорогих электрохимических сенсоров.

Производимый ТУ имеет среднеарифметический диаметр частиц от 10 нм до 300 нм. Он сильно различается по степени агломерации и имеет pH от 3 до 9. ТУ производится несколькими методами, существенно отличающимися по технологии и качества получаемого продукта. Наиболее важными являются печной, канальный и термический процессы [16-22].

Существуют различные промышленные процессы производства технического углерода, но 90% реализуемого на товарно-сырьевых рынках производится печным процессом, которым можно производить почти все типы марок ТУ путем изменения определенных параметров, таких как время пребывания капли масла, вид жидкого сырья и т. д. Варьированием этих параметров можно достаточно точно контролировать размер частиц и степень агломерации сажи.

Альтернативным методом в отличие от печного метода является технология термического разложения газообразных углеводородов в отсутствие кислорода. Газ подается в нагретую камеру, в которой разлагается с образованием сажи и водорода. Поскольку термический метод является периодическим, а не непрерывным процессом, для обеспечения производства используют два генератора. Реакция, по которой образуется ТУ, является эндотермической, что требует периодической подачи тепла от внешнего источника. Термическая сажа имеет очень большие размеры частиц и в ней фактически отсутствует кислород, который сорбируется при использовании других технологических приемов. Технический углерод, получаемый разложением углеводородов при высоких температурах имеет низкую стоимость, что и обуславливает ее широкое использование в качестве наполнителей пластмасс и эластомеров.

Каждая марка технического углерода отличается организацией своих графитовых слоев. В пределах одной частицы материала может изменяться размер частиц; удельная поверхность; размер и морфология агрегата. Данные характеристики определяют свойства и области применения технического углерода и, следовательно, используются для классификации сортов ТУ. Типичная электропроводность порошка сажи под сжатие находится в диапазоне 1–50 См/см, что ниже проводимости графита которая находится в области ~ 290 См/см.

Качество саж, предназначенных для применения в промышленности, в том числе в производстве пластмасс, обычно контролируется по следующим параметрам: интенсивность черного цвета, маслопоглощение, окрашивающая способность, а также pH.

Интенсивность черного цвета обратно пропорциональна крупности частиц. Чем чернее сажа, тем она дисперснее и тем больше ее удельная поверхность. Вторым параметром, определяющим интенсивность цвета, является структурность, т.е. степень развитости протяженных молекулярных структур, формируемых атомами углерода. Крупные агенты частиц снижают удельную поверхность, уменьшая интенсивность черного цвета.

Как размер, так и структурность сильно влияют на реологические свойства полимера. Данный фактор оказывает большое влияние на формирование полимерных оболочек на частицах сажи и их агломератов, что существенно увеличивает значения вязкости и твердости полимеров, а также композиций на их основе. По этой причине в качестве наполнителя используется термическая сажа, значительно более крупнозернистая и не имеющая структурности (каждая частица существует сама по

себе). Она используется наиболее широко, хотя дает менее интенсивный черный цвет. Черный цвет , часто называемый порогом перколяции, выше которого сопротивление углеродного материала резко падает. Экспериментально установлено влияние удельной поверхности и пористости ТУ на порог перколяции графитовых материалов. Это было показано несколько десятилетий назад без каких-либо общепринятых теоретической объяснений.

Определение степени структурности и размера частиц проводится несколькими методами, в том числе по показателю интенсивности цвета, электронно-микроскопическим анализом, различными тестами на маслопоглощение, а также по окрашиванию на белой подложке. Удельная поверхность, обратно пропорциональная размеру частиц, определяется адсорбцией йода или азота.

Химические характеристики полимеров, модифицируемые частицами сажи, определяются концентрацией кислородсодержащих групп на поверхности углеродной частицы. Также концентрация кислорода в саже оказывает определяющее влияние на значения электропроводности. Данный параметр оказывает определяющее влияние на электростатические характеристики полимеров, особенно когда они эксплуатируются в триботехнических системах. Так как сажа обладает электронной проводимостью, то в процессе трения углеродсодержащих материалов, возможно образование из проводящих цепочек частиц сажи. Методология определения значений удельной проводимости сажи (предварительно термообработанной для удаления влаги) заключается в измерении значений сопротивления в ячейке площадью 1 $см^2$.

Возникновение проводимости при использовании сажи связано с образованием цепочек из частиц сажи, обладающих электронной проводимостью. Удельное сопротивление сухой сажи обычно измеряют в ячейках площадью в один $см^2$.

Введение частиц технического углерода в полимерную композицию приводит к существенному снижению стоимости композиционного материала, увеличению значений теплопроводности, термостойкости, электропроводности, улучшению трибологических характеристик.

В большинстве случаев технический углерод добавляют в ПЭНД, ПЭВД, АВС-пластики, ПП, сополимеры винилового ряда, а также в другие термопласты. Процесс ингибирования деструкции полимеров под действием УФ-излучения может протекать по двум механизмам. Во-первых, сажа, имея черный цвет, интенсивно поглощает это излучение. Во-вторых частицы сажи выступают в роли ингибиторов свободно радикальных процессов, связывая продукты деструкции, которые могли бы способствовать ее дальнейшему протеканию.

Так же сажа существенно ингибирует термодеструкцию ПЭНД и других полимеров, что позволяет использовать стабилизированные полимеры при отсутствии прямого солнечного света, но при повышенной температуре.

Полиэтилен, сшиваемый радиационным способом или под действием пероксидов, часто наполняют большим количеством термической сажей средней дисперсности, вплоть до 75 %, без существенного ухудшения физико-механических свойств полимеров. Влияние сшивания сказывается в увеличении прочности и долговечности полимера.

Технический углерод вводят в полимерную композицию различными технологическими приемами, однако наиболее распространённым является использование специализированных смесителей. В частности для введения сажи в погонажные изделия широко используется стандартное экструзионное оборудование обеспечивающее необходимое качество смешения даже крупнозернистых частиц сажи. Это обеспечивается путем долговременного воздействия на частицы технического углерода деформационных сдвиглв возникающих при экструзии. Также сажа нашла применение в производстве прессованных и литых изделий [23] – [25].

В настоящее время получен новый класс материалов который может использоваться в качестве модифицирующих добавок – новый класс синтетических алмазных порошков, получаемых в процессе детонации бризантных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом.

Алмазные частицы выделяются из смеси продуктов взрыва кислотной обработкой при повышенных температуре и давлений.

Ультрадисперсные алмазы и шихта являются многофазными системами. Углерод, входящий в состав УДА, может являться остатками исходного углерода, из которого получали УДА. Частицы УДА начинают взаимодействовать между собой при концентраций 0,1 % и образуют агломераты. Частицы шихты также начинают взаимодействовать между собой при концентраций 0,1 %, образуя агломераты, но шихта по сравнению с УДА является более сильным поверхностно-активным веществом (ПАВ). В состав УДА и шихты входят: кислород, водород, азот, которые попадают при получении или адсорбции из окружающей среды.

Частицы УДА имеют округлую изометрическую форму без выраженной кристаллической огранки и фрактальную структуру агрегатов. Размер частиц УДА:

- первичных микрокристаллитов – 4 – 8 нм,
- прочных агрегатов 20 – 30 нм.

Удельная поверхность: 300 + 30 $м^2$/г. Плотность (пикнометрическая) – 3,1 – 3,2 г/$см^3$. Термостойкость:

- окисление – 400 – 450 °С,
- графитизация – 1000 – 1100 °С.

УДА поставляют в виде водных суспензий, паст и сухих порошков. Поверхностные свойства УДА могут модифицироваться в соответствии с областью применения. УДА могут использоваться как компонент композитных кластерных покрытий с хромом, никелем, золотом, серебром и т.д.; как суперполировальные системы для обработки поверхности (стекло, металл, полупроводник); как добавка к моторным маслам, резинам, полимерам [26] – [28].

Фуллерены относятся к самоорганизующимся структурам и являются четвертой формой углерода. Открытие фуллеренов связывают с публикацией в 1973 г. Д.А. Бочвара и Е.Н. Гальперна [29]. На основании квантово-химических расчетов ими показана возможность существования устойчивой гипотетической молекулы, состоящей из 60 углеродных атомов. В 1985 г. Г. Крото и Р. Смолли, изучая масс-спектры паров графита, полученных в результате лазерного воздействия, обнаружили крупные агрегаты C_{60} и C_{70} из углеродных атомов, которые представляют собой четвертую известную аллотропную модификацию углерода из ряда алмаз, графит и аморфный углерод [30-44]. Фуллерены и их производные представляют собой чрезвычайно интересными материалами с потенциально полезными физическими свойствами: они являются отличными акцепторами электронов, проявляют свойства сверхпроводимости при относительно высоких температурах, могут проявлять как ферромагнитные, так и антиферромагнитные свойства, обладают хорошими е нелинейными оптическими характеристиками.

Чтобы изменить электронную структуру молекулярных комплексов углерода и, таким образом, электронные свойства фуллеренов, применяют три основных методологических подхода модифицирования: первый – это образование нековалентных надмолекулярных комплексов, сокристаллы, сольваты или соли, которые можно назвать экзоэдрическими соединениями; второй - введение гетеровидов внутри закрытой или частично открытой ячейки фуллерена с образованием так называемых эндоэдральных фуллеренов; последний включает ковалентную функционализация исходных фуллеренов либо путем образования химических связей с использованием сети р-электронов фуллеренов, либо путем замещения атомов С в их ячейках атомами N, О или другими атомами, что приводит к образованию производных фуллерена и гетерофуллеренов. Эти технологии могут использоваться совместно, чтобы получить еще более сложные материалы с уникальными характерисиками.

Основные экспериментальные методы, используемые для раскрытия электронных свойств твердых частиц фуллеренов, базируются на электронной спектроскопии и ядерно-магнитного резонанса, рентгеновской дифракции и рассеяния, а также на методах по определению электрических, диэлектрических, магнитных и оптических свойств. Например, фотоэмиссионная (РЕ) и спектроскопия

характеристических потерь энергии электронами (EELS) может определять степень переноса заряда и гибридизации между фуллереновыми и легирующими электронными уровнями в экзоэдрических соединениях с донорными частицами. Комбинация Оже-спектроскопии и EELS-спектроскопии позволят получать информацию об электронной корреляции. Резонансная электронная спектроскопия используется для изучения степени гибридизация и динамики электронных состояний. Методом синхротронной рентгеновской дифрактометрии возможно определить локальную плотность заряда в молекулах. Ядерный магнитный резонанс способен различать sp^2- и sp^3-гибридизацию, характерную для различных аллотропных модификаций углерода. Данная методика позволяет исследовать степень их локализации, влияние вращательного движения молекул и ориентационного упорядочения на электронные свойства и локальную электронную спиновую плотность, обусловленную электронами проводимости. Сканирующая туннельная спектроскопия широко применяется для исследования эндоэдральных фуллеренов. Большинство этих методов чувствительны к элементной и химической среде, исследуемого материала. Электронные свойства фуллеренов широко исследовались с помощью теоретического моделирования и вычислительных методов. Электронная структура материала напрямую связана с электрическими и диэлектрическими свойствами, которые могут быть установлены электрическими измерениями и импедансной спектроскопией. Оптические свойства фуллеренов, исследовались с помощью EELS-спектроскопии и оптических методов.

Наиболее широко исследуемой молекулой из класса фуллеренов является фуллерен Бакминстера (C_{60}), состоящий из 60 эквивалентов углерода. В данной структуре атомы расположены в виде усеченного икосаэдра, состоящего из 20 шестиугольных и 12 пятиугольных колец. Он принадлежит к максимально возможным точечная группа симметрии (I_h). Из 360 электронов 120 являются остовными электронами ($C1s^2$), а остальные 240 (по четыре на каждый С атом) занимают валентные молекулярные орбитали (МО). У каждого атома фуллерена есть три ближайших соседа, как в графите. Из валентных электронов всего 180 (по три на каждый атом) участвуют в σ-связях, составляющих основу фуллерена, а 60 электронов находятся на делокализованных молекулярных орбиталях и имеют смешанный σ-π-связь из-за кривизны молекулы, в то время как самые внешние в основном имеют π-связь.

Высокая симметрия молекулы приводит к высокой степени вырождения электронных уровней: HOMO (симметрия: h_u) пятикратно вырождена, а HCMO (t_{1u}) и LUMO + 1(t_{1g}) имеют трехкратное вырождение. Поскольку полоса HOMO полностью заполнена исходным C_{60}, а молекулы нейтрального твердого C_{60} (фуллерит) представляет собой молекулярный полупроводник Ван-дер-Ваальса с шириной запрещенной зоны Eg = 2,3 эВ. Уникальные физические свойства фуллеренов обычно связывают с частичным заполнением HCMO-орбитали. У фуллеренов хорошо проявляются акцепторные свойства, в результате чего легко образуются соединения с переносом заряда с электронодонорными атомами и молекулами. Фуллереновые частицы проявляют и магнитные свойств, в результате чего даже относительно слабые взаимодействия могут сильно влиять на свойства валентных электронов.

Молекулы C_{60} могут образовывать твердые кристаллы – фуллериты. Впервые фуллериты были выращены [36, 45] из раствора фуллеренов в бензоле и представляли собой кристаллики с развитыми фасетками, имели различную морфологическую структуру. Твердые фуллериты кристаллизуются в гексагональную плотноупакованную решетку. Плотность фуллерита составляет 1,698 г/см^3, что значительно меньше плотности графита (2,3 г/см^3) и алмаза (3,5 г/см^3).

Фуллериты – полупроводники с шириной запрещенной зоны от 1,5 эВ до 1,95 эВ. Молекулы C_{60} при образовании твердых фуллеритов связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами. Поскольку фуллериты являются достаточно рыхлыми структурами, то в них относительно легко внедряются атомы металлов (К, Rb, Cs и др.). Твердые фуллериты с внедренными атомами представляют интеркалированные соединения. В таких соединениях большие тетраэдрические и октаэдрические пустоты

в кристалле с ГЦК решеткой образуют слоистые галереи. Внедрение в фуллериты атомов K, Rb, Cs вызывает перестройку ГЦК решетки в ОЦК решетку. Легирование фуллеритов сопровождается также изменением электронного энергетического спектра и при внедрении одновалентных ионов в полости твердого C_{60} появляются металлические свойства. Экзосоединения фуллерена со щелочными и щелочноземельными металлами называют фуллеридами. Переход полупроводник-металл в фуллерите наблюдается при определенных концентрациях легирующего элемента x, а соединения типа M_xC_{60} являются молекулярными металлами [46-49]. Для получения фуллерита используется несколько технологических приемов одни из которых- интеркаляция, метод горячего изостатического прессования (HIP) является наиболее широко распространенным. Интеркаляция фуллеренов для получения фуллеритов осуществляется инертными газами, такими как как Ar, Kr и Xe, при давлении 170–220 МПа и температуры 200–500°C. Согласно имеющихся в научной литературе данных температура и давление в методе HIP не могут существенно превышать значения, указанные выше. Превышение указанных значений давления приводит к полимеризации фуллерена, а повышение температуры приводит к реакциям с химически активными частицами. Для интеркаляции кислорода в фуллерен и получения фуллерита температуру снижают до нормальных значений, в то время как давление поддерживается в высоком диапазоне величин. С другой стороны, самолегирование фуллерита кислородом происходит, если фуллерит хранится на воздухе. Было установлено, что такое самолегирование происходит и при давлениях ниже атмосферного давления. В последнем случае в процесс интеркаляции участвуют лишь приповерхностные слои фуллерита. Разработан процесс интеркаляции путем осаждения C_{60} из раствора содержащего целевые активные частицы для глубокого внедрения в структуру фуллерита. Образцы, полученные данным методом осаждения больше подходят для длительного сохранения внедренных газовых молекул в структуре фуллерита. Так как получаемые частицы имеют больший геометрический размер, чем частицы получаемые методом HIP. Это связано тем, что крупные кристаллиты и выход молекул газа из более крупного фуллеритового кристалла занимает больше времени. Данные исследования проводились для интеркалируемых частиц, размер которых меньше размера 4,12 Å октаэдрического междоузлия в ГЦК-фуллерите. Интеркалирующий фуллерит, получаемый из этана формирует междоузлия превышающие геометрические размеры октаэдрических пустот. Интеркаляцию фуллеренов, получаемых из этана, проводят с использованием сверхкритического антирастворителя (метод SAS) при давлении 15 МПа. В ряде случаев в качестве интеркалируемых молекул в фуллерен с образованием фуллерита использовали ацетилен (C_2H_2). Создание данной системы позволяет обеспечить термическую стабильность фуллерита [46-50].

Углеродные нанотрубки (УНТ) открыты Ииджимой в 1991 г. и вызывают пристальное внимание ученых разных специальностей [51]. Это обусловлено необычностью их структуры и перспективами практического применения. Основные потенциальные области применения НТ уже определились, и на их основе создаются экспериментальные приборы. Благодаря низкой плотности и хорошим электрическим свойствам, углеродные материалы получили широкое применение в промышленности, в частности нанотрубки (УНТ), графен и др. Свойства УНТ достаточно хорошо изучены. В качестве макроматериала УНТ используется пленка из углеродных нанотрубок (УНВ), которая обычно изготавливается методом вакуумной фильтрации и фильтрации под давлением. Данные макроматериалы в качестве обогревающих систем и при водоподготовке. Основным недостатком данных материалов является их пористость, так взаимодействие между углеродными нанотрубками осуществляется за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил.

Для описания структуры углеродных нанотрубок применяют индексы n и m, которые согласно уравнения (1) связаны с диаметром d УНТ и углом θ, так называемым хиральным углом:

$$d = \frac{a\sqrt{3(n^2 + m^2 + mn}}{\pi} \quad (1)$$

где а – межатомное расстояние в плоской сетке,

$$\theta = arctg\left(-\frac{\sqrt{3m}}{2n + m} \right) \quad (2)$$

Значения угла θ находятся в области от 0° до 30°. Под хиральностью понимается отклонение от конфигурации «зигзага» для углеродной нанотрубки (рисунок 1).

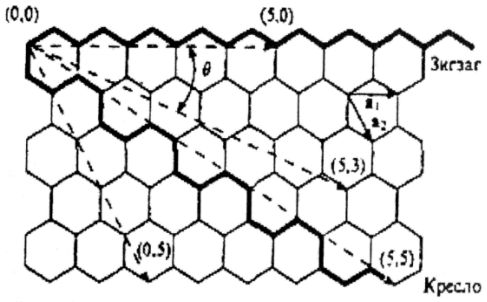


Рисунок 1 – Схема строения идеализированных НТ:
ахиральные НТ типа «кресло» характеризуются индексами (n, n),
типа «зигзаг» – (n, 0), хиральные – (n, m) [52]

В настоящее время углеродные нанотрубки можно классифицировать исходя из количества слоев, формирующих стенки нанотрубки. Можно выделить однослойные (рис.2) и многослойные УНТ, т.е с количеством углеродных слоев в стенке нанотрубки n=2,3,4... и т.д.

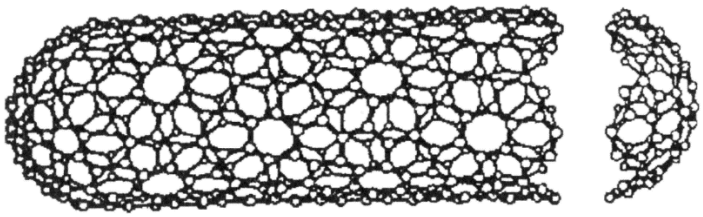


Рисунок 2 – Идеализированная структура углеродной нанотрубки [53]

Согласно теоретическим подходам количество слоев углерода не ограничено, но практически не превышает порядка несколько десятков слоев. Расстояние между углеродными слоями в стенках нанотрубки находится в пределах 3,4 Å. Исходя, из имеющихся в литературе данных в среднем диаметр углеродной нанотрубки составляет не менее 7Å. Таким образом, диаметр второго слоя равен сумме внутреннего диаметра нанотрубки, расстояния между слоями и толщине углеродного слоя. Исходя изданного подхода, возможно, рассчитать диаметр для трехслойной, четырехслойной и т.п. многослойной углеродной трубки [53]. В процессе получения углеродных нанотрубок возможно формирование их агломератов на подобие структур представленных на рисунке 3.

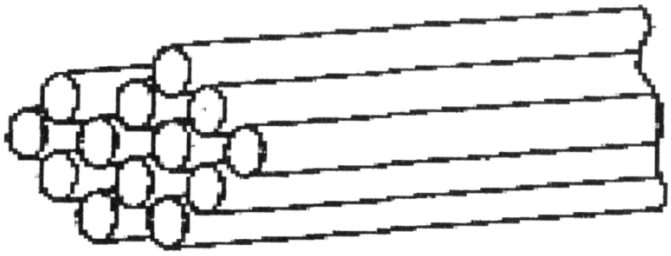


Рисунок 3 – Схема строения сростков однослойных НТ [53]

Углеродные нанотрубки полученные Ииджимой в 1991 представляли собой микротрубочки графитового углерода, имеющие наружный диаметр 4,30 нм и длиной до 1 мм. Структура данных объектов представляла собой концентрическую сборку из двух или нескольких графитовых цилиндры из графитовых слоев и получили название многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Два года спустя Цанг с коллегами успешно получил с помощью технологии окисления нанотрубки состоящие из несколько слоев графитовых цилиндров, продолжая процесс окисления были получены образцы УНТ, состоящий из одного графического слоя, что потвердило существовании одностенных углеродные нанотрубок. В последствии был осуществлен прямой синтез углеродных одностенных нанотрубок. Помимо углеродных НТ представляет интерес рассмотрение нанотрубок, содержащих атомы B и N. Такие НТ можно синтезировать из углеродных НТ или одновременно с ними. Существуют различные технологические приемы получения УНТ и МУНТ , электродуговой разряд, лазерная абляция, химическое осаждение из паровой фазы, синтез УНТ с использованием электролиза, солнечных печей, диффузионного пламени, низкотемпературного твердотельного пиролиза, синтез из объемных полимеров, метод солевого раствора и т.п. Исходя из применяемых технологических приемов формируются УНТ и МУНТ различных размеров и морфологии. Как правило, УНТ имеют закрытые концы графитовых слоев, тем не менее, они также могут иметь открытые концы с одной или обеих сторон при выращивании их стандартными методами. Диаметр МУНТ может достигать нескольких сотен нанометров. Однако типичный диапазон диаметров трубок для УНТ и МУНТ составляют 0,82 нм и 5,20 нм соответственно, тогда как их длина может составлять несколько сантиметров, Часто наноразмерные тубулярные структуры рассматривают как квазиодномерную (1D) форму углерода, занимающую промежуточное место в ряду форм углерода различной размерности: 3D (алмаз), 2D (графит) и OD (фуллерен). Зародышами для роста однослойных НТ являются фуллерены, а многослойных – наночастицы. Катализатором роста НТ являются металлические кластеры, находящиеся на конце нанотрубок. Характерно, что больший выход НТ наблюдается при использовании смесей Ni-Fe, Ni-Pt, Co-Ni, Co-Pt, чем при использовании этих металлов по отдельности. Кроме НТ при напылении углерода на подложку получены также углеродные конусы, зародышами которых являются несимметричные фуллерены. Углеродные конусы растут с закрытым основанием за счет вставки микрокластеров C_2 в их структуру. С момента открытия УНТ к ним постоянно проявляется интерес научного сообщества вследствие их экстраординарных физических свойств. МУНТ обладают средней прочностью на сжатие ь >100 ГПа и исключительно высокими значениями модуля Юнга, находяшегося в диапазоне терапаскалей (ТПа), что на порядок выше, чем у сталей. Теплопроводность МУНТ находится в области значений > 3000 Вт/(м К) при комнатной температуре. Данные материалы могут обеспечивать пропускание больших значений плотности тока порядка 10^9 Асм$^{-2}$ в течение длительного промежутка времени. Кроме того, интересной особенностью углеродных нанотрубок является то, что они могут проявлять как свойства полупроводников, так и свойства проводников в зависимости от их строения (диаметра и хиральности). Интерес к УНТ обусловлен еще и тем, что они являются хорошими модификаторами различных материалов. Были разработаны различные технологии введения и смешивания УНТ с полимерными,

металлическими, керамическими материалами, , включая модификации поверхности твердых различной природы. Среди всех, метод введения УНТ в твердую матрицу (органического и неорганического происхождения) остается основным, поскольку он существенно улучшает свойства гибридных наноструктур, но также отражает и свойства УНТ, вводимых в материал в виде нанодисков, наностержней и нанопроволоки. Полая цилиндрическая структура УНТ делает их способными накапливать внутри себя модифицируемый материал [54-57].

Усовершенствование металлических наноматериалов и поверхностых слоев достигается путем применения нанокластерных структур, которые обладают отличными свойствами от наночастиц и объемного материала из которого были синтезированы. Данные структуры характеризуются высокой теплопроводностью, супергидрофобностью, стимул-реактивными механизмами и другими свойствами, основанными уникальных электронных и химических параметрах данных материалов. В современной научной литературе предложена следующая классификация нанокластеров: пленочные, газофазные, молекулярные, твердотельные, коллоидные, матричные [58-62].

Согласно устоявшейся научной терминологии если ячейка из атомов металла окружена легирующими атомами и данных образований в материале достаточно большое количество, т.е. данные системы представляют собой многоядерные комплексные соединения, то такое образование называют молекулярным кластером металлов.

Воздействие высокоэнергетичных источников излучения на металлы или оксиды металлов, в частности лазерного, может приводить к испарению исходного материала с образованием кластерных от 100 нм и более. Данные соединения, полученные по указанной технологии, называют безлигандными кластерами. Процесс испарения металлов или оксидов металлов может проводиться, как воздушной среде, тогда формируются нанокластеры размером менее 100 нм, а также в вакууме или инертной газовой среде, тогда формируются безлигандные кластеры размером более 100 нм. В процессе формирования данных систем необходимо наличие подложки или специальных ловушек, которые играют роль систем препятствующих слипанию кластеров в процессе их формирования. Процесс слипания кластеров обусловлен их высокой адсорбционной активностью. К данному классу материалов принадлежит такое соединение, как оксид магния (MgO). Установлено, что он обладает таким интересным параметром, как магниточувствительность к образуем в его структуре наноархитектурам, что может широко использоваться в инженерии поверхности. Соединение MgO используется для создания магнитных туннельных переходов для наноэлектронных устройств. Данное соединение создает большие значения магнитосопротивления в нанокластерных и нанокристаллических материалах. Оксид магния, кроме того, диамагнитный материал, и потенциально может быть одним из основных компонентов, формирующих низкопольное магнитного поля для оптического волокна. Соединение MgO также используется в пленках из сплава Гейслера, где он влияет на перпендикулярные токи намагничивания, вызванные выключением наностолбиков MgO, что особенно важно для приложений в спинтронике**.** Кроме того, тонкопленочный MgO может быть применен создания для вычислительных блоков, так как тонкие пленки можно быстро комбинировать с другими металлами, изменяя скорость протекания обменных электростатических и магнитных эффектов [62-87].

Использование золь-гель технологии позволяет получить коллоидные кластеры гомогенной дисперсности. Одним из основных методов золь-гель технологии является гидролиз. Используя данную технологию возможно, например перевести соли металлов в состояние оксидов или гидрооксидов металлов, которые затем формируют в золи. Это обусловлено большими значениями избыточной энергии, которой обладают формирующиеся нанодисперсные системы оксидов или гидрооксидов металлов. Далее происходит образование пространственной структурной сетки, состоящих из данных частиц с образованием гель-фазы [61,62,85,86].

В случае протекания химических реакций в конденсированном состоянии вещества, например при нагреве сложных химических соединений, возможно образования так называемых твердотельных кластеров. Так например, нагрев химического соединения такого, как формиат меди, до температуры 473 К приводит к формированию твердотельных кластерных структур с размерами элементарных частиц до 100 нм. Изменяя технологические параметры проведения реакций термического разложения данных соединений, возможно получить иерархический ряд по дисперсности, получаемых кластерных структур.

Для проведения химических реакций с целью получения твердотельных кластеров, возможно использование не только теплового излучения, а также и электромагнитное излучение в области видимиого и ультрафиолетового диапазона. Таким внешним воздействием получают твердотельные кластеры из галогенидов металла. В результате взаимодействия электромагнитного излучения происходит первоначально образование большого количества зародышей твердотельного нанокластера, а за тем их взаимодействие с образованием самого нанокластера.

Формирование твердотельных нанокластеров происходит при кристаллизации аморфных сплавов. Также, как и в описанном выше случае стремяться получить большее количество зародышей при малых скоростях их роста.

Одним из интересных способов формирования нанокластерных структур является механохимический синтез. В ходе механического измельчения объемных твердых тел на специализированном оборудовании формируются нанодисперсные кластеры, размеры которых находятся от нескольких нанометров до десятков нанометров в зависимости от режимов диспергирования. В ходе проведения процесса диспергирования путем механоактивации формируются нанодисперсные частицы с высокой удельной поверхностью, что обуславливает их высокую активность и возможность образования более протяженных в геометрическом размере нанодисперсных кластерных структур, отличающихся по свойствам от первоначальных кластеров [64, 65, 70] – [83].

Использование высоких значений внешних параметров, таких как давление и сдвиг позволяет синтезировать твердотельные нанокластеры. В работе [64] показано, что при значениях давления находящихся в области 5ГПа и сдвига 360^{o}-1000^{o} возможно получение устойчивых нанокластерных структур твердых тел.

Создание инкапсулированных нанодисперсных систем состоящих из наноразмерного ядра, внедренного в матрицу конденсированного тела, приводит к формированиюь так называемого матричного кластера. Данные кластеры формируют в результате химических реакций в жидкой среде и дальнейшем осаждении полученных соединений в поверхностных дефектах матричного материала. Пропитка растворами, содержащими наночастицы пористых материалов, а также использование в качестве катализатора обрабатываемого матричного материала для протекания химических реакций с образованием наноразмерных объектов приводит к формированию матричных нанокластеров [61]. Гидрофильность или гидрофобность пористых материалов, размер пор оказывает существенное влияние на физико-механические характеристики формируемых нанокластеров в объеме матричного материала.

Формирование нанокластеров происходит и двухмерных структурах, которые представляют из себя нанопленки. Механизм формирования данных образований отличается от получения кластеров в объемных материалах. Создание тонкопленочных нанокластерных заключается в воздействии определенных электромагнитных излучений, в частности: молекулярных пучков, лазерного и сверхвысокочастотного излучения. Данными технологическими приемами получают эпитаксиальные нанопленки, содержащие в своей структуре кластеры. Еще одним важным моментом для формирования кластеров в токопленочных системах является наличие ориентации в поверхностных слоях субстратах на которых создаются данные образования [63, 64]. Нанопленочные структуры, содержащие кластеры получаются также при применении вакуумных технологий: физического осаждения покрытий в вакууме (PVD), химического осаждения в вакууме (CVD), сочетания данных PVD и

CVD-методов, растворные методики [88]. Применение вакуумных технологий для формирования нанопленочных кластерных структур (НКС) заключается в испарении базового материала, с дальнейшим перевод его в газовую фазу, ускорением ионизированных атомов за счет применения специальных конструкций и технологических подходов, с последующим осаждение на поверхности твердого субстрата. Для формирования кластеров в нанопленках обычно применяется использование нескольких испаряемых электродов, причем соблюдается должна выдерживаться концентрационная зависимость одного материала по отношению к другому испаряемому материалу [89] – [92]. Перспективной технологий для получения НКС, является применение технологии получения по методу формирования пленок Ленгмюра-Блоджетт. [62, 92].

Таким образом исходя из представленных материалах, о существующих наночастицах на основе аллотропных модификаций углерода, получаемых по различными технологическим процессам, показано, что в зависимости от методологии формирования углеродных частиц образуются различные структуры с присущими только им характерными свойствами. Так возможно образование алмазоподобных структур, фуллеренов, фуллеритов, углеродных нанотрубок, стержней, дисков, графенов и т.п. Данные материалы существенно отличаются по свойствам друг от друга. Недостатком рассмотренных технологий является в большинстве случаев высокая стоимость получаемых частиц, а также малый выход углеродных нанокластерных структур. В ряде случаев применяются экологически вредные технологии. В связи, с чем применение технологии самораспостраняющегося высокотемпературного синтеза позволит получать в большом количестве углеродные наночастицы различной номенклатуры.

Исследование выполнено в рамках задания 4.1.30 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» и гранта БРФФИ №Т21РМ-169.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Костиков В.И. [и др.] Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 158, № 5. – С. 64 – 75.

2 Нагорный В.Г. [и др.] Свойства конструкционных материалов на основе углерода. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.

3 Князьков А. М., Савватимский А. И. Электросопротивление жидкого углерода при быстром нагреве плотного изотропного графита в разных средах // ТВТ. – 2010. – Т. 48, №2. – 192 – 197.

4 Канель Г.И. [и др.] Субмикросекундные полиморфные превращения при ударном сжатии графита // ТВТ. – 2010. – Т. 48, №6. – С. 845 – 853.

5 Виргильев Ю.С. Пористость и некоторые другие физические свойства конструкционного графита // Химия твердого топлива. – 1973. – № 5. – С. 102.

6 Лутков А.И. О влиянии пористости на эффективную теплопроводность графита // Инж.-физ. журн. – 1973. – Т. 25, № 2. – С. 323.

7 Zhmurikov E.I. [et al.] Measurements of the Thermophysical Properties of Graphite Composites for a Neutron Target Converter // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. – 2012. – Vol. 674. – P. 79 – 84.

8 Веслогузов Ю. А. [и др.] Автоматизированный прибор для измерения комплекса теплофизических свойств твердых материалов // Теплофизические свойства растворов, расплавов и композитов – Сб. науч. тр., ред. Груздев В. А., Рубцов Н. А. – Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1991. – 106 с.

9 Станкус С.В. Тепловое расширение искусственных графитов в интервале температур 293 – 1650 К // Теплофизика и аэромеханика. – 2012. – Т. 19, №6. – С. 637 – 642.

10 Taylor R.E., Groot H. Thermophysical Properties of POCO Graphite // High Temp. – High Press, 1980. – V. 12. – P. 147 – 160.

11 Зайцев И.Д. Машинный расчет физико-химических параметров неорганических веществ. – М.: Химия, 1983. – 256 с.

12 Займан Дж. Электроны и фононы. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 488 с.

13 Костановский А.В., Зеодинов М.Г., Костановская М.Е. Определение теплопроводности и излучательной способности графита при высоких температурах // ТВТ. – 2005. – Т. 43, № 5. – С. 791 – 793.

14 Фиашов А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М: Аспект пресс, 1997. – 718 с.

15 Соколкин Ю.В. [и др.] Технология н проектирование углерод-углеродных композитов н конструкций. – М.: Наука. Физматлит, 1996. – 240 с.

16 Лысенко В.А. Сравнительная оценка технологий н характеристик пористых токопроводящих композитов, используемых в водородных топливных элементах // Химические волокна. – 2009. – № 5. – С. 41 – 49.

17 Burchell Ed. T. D. Carbon materials for advanced technologie – Pergamon: USA Elsevier Science Ltd., 1999. – 540 p.

18 Суровикин В.Ф., Суровикин Ю.В.. Цехановнч М.С. Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов // Российский химический журнал. – 2007. – №4. – С. 111 – 118.

19 Суровикин Ю.В. Функциональные углеродные нанокомпозиты для различных областей применения // Горение и плазмохимия: материалы 8 Междунар. симп.: Энергоэффектнвность-2015: науч.-техн. конф., Алматы. 16-18 сент. – Алматы, 2015. – С. 35 – 38.

20 Суровикин Ю.В. [и др.] Испытания наноструктурированных уг-лерод-утлеродных материалов в составе суперконденсаторов с неводным электролитом // Динамика систем, механизмов и машин. – 2014. – № 3. – С. 114 – 117.

21 Surovikin Yu.V. Carbon nanoconrposites for electrochemical capacitors // Procedia Engineering. – 2015. – Vol. 113. – P. 511 – 518.

22 Surovikin Yu.V. [et al.] The effect of thermal-oxidative and thermal treatment on the structure and electrical conductivity properties of the carbon black particles // Dynamics of Systems. Mechanisms and Machines (Dynamics): Proceedings of IEEE conference. – 2014. – P. 1 – 4.

23 Гайдаев А.А., Амирова Р.А. Температурная зависимость теплопроводности полиэтилена с сажей и графитом // Достижения и современные проблемы развития науки в Дагестане. Тезисы докладов международной научной конференции, посвященной 275-летию РАН и 50-летию ДНЦ РАН. – Махачкала, 1999. – С. 59.

24 Гайдаев А.А., Камалов А.Н., Магдиев А.М. Температурная зависимость модуля упругости полиэтилена с сажей и графитом // Тезисы докладов научной сессии преподавателей и сотрудников Даггоспедуниверситета. – Махачкала: ДГПУ. 2006. – С. 308.

25 Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1976. – 216 с.

26 Малевич А.М. [и др.] Триботехнические характеристики ПТФЭ, модифицированного кластерами синтетического углерода /, Е.В. Овчинников, Ю.С. Бойко, В.А. Струк // Трение и износ. – 1998. – Т.19, № 3. – С. 336 – 369.

27 Овчинников Е.В., Кукла С.Ю., Федоров Д.И. Свойства минеральных масел, модифицированных ультрадисперсными кластерами синтетического углерода // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага універсітэта імя Янкі Купалы, Серыя 2. – 1999. – №2. – С. 56 – 60.

28 Струк В.А. [и др.] Триботехнические характеристики термопластов, наполненных ультрадисперсными кластерами синтетического углерода // III Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: сб. докладов, Гродно, 8-9 окт. 1998. / Отдел проб. и рес.; под ред. А.И. Свириденка. – Гродно, 1998. – С. 61 – 63.

29 Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. О гипотетических системах: карбододекаэдре, 5-икосаэдре и карбон-икосаэдре. – ДАН СССР. – 1973. – Т. 209, №3. – С. 610 – 612.

30 Смолли Р. Э. Открывая фуллерены. // УФН. – 1998. – Т. 168, №3. – С. 323 – 330.

31 Керл Р. Ф. Истоки открытия фуллеренов. // УФН. – 1998. – Т. 168, №3. – С. 331 – 342.

32 Osawa E. Superaromaticity // Kogaku (Kyoto). – 1970. – Vol. 25. – P. 854 – 863.

33 Kroto H. W. [et al.] C60: Buckminsterfullerene // Nature, 1985. – Vol. 318. – P. 162 –163.

34 Керл Р. О., Смолли Р. Э. Фуллерены. // В мире науки. – 1991. – № 12. – С. 14 – 24.

35 Крото Г. Симметрия, космос, звезды и С60 // УФН. – 1998. – Т. 168, №3. – С. 343 – 344.

36 Kratschmer W. [et al.] Solid C60 A New Form of Carbon // Nature. – 1990. – Vol. 347, № 6291. – P. 354 – 358.

37 Kratschmer W., Huffman D. R. Fullerites: new form of crystalline carbon. // Carbon. – 1992. – Vol. 30, № 8. – P. 1143 – 1147.

38 Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены // УФН. – 1993. – Т. 163, № 2. – С. 33 – 60.

39 Елецкий А. В. Новые направления и исследования фуллеренов. // УФН. – 1994. – Т. 164, №4. – С. 1007 – 1029.

40 Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структура углерода. // УФН. – 1995. – №9. – С. 976 – 1009.

41 Безмельницын В.Я., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах. // УФН. – 1998. – Т. 168, №11. – С. 1195 – 1220.

42 Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур - фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов. // УФН. – 1997. – Т. 167, №7. – С. 751 – 774.

43 Трефилов В.И. [и др.] Фуллерены - основа материалов будущего – К.: АДЕФ, 2001. – 148 с.

44 Осипъян Ю.А., Кведер В.В. Фуллерены – новые вещества для современной техники. // Материаловедение. – 1997. – № 1. С. 2 – 6.

45 Huffman D.R. Solid C60 // Physics Today. – 1991. – Vol. 44, № 11. – P. 22 – 30.

46 Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогний О.В. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: Изд-во Воронежского гос.университета, 2000. – 360 с.

47 Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры. // УФН. – 2000. – Т. 170, №2. – С. 113 – 142.

48 Bethune D.S. [et al.] Metal atoms and clusters in fullerene cages // Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters. – 1993. – Vol. 26. – P.153 – 158.

49 Bethune D.S. [et al.] Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes // Nature. – 1993. – Vol. 366. – P. 123 – 128.

50 Hirsch A. The Chemistry of the Fullerenes. – Stuttgart: G. Thieme Verlag, 1994. – 203 p.

51 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. – 1991. – Vol. 35. – P. 56 – 58.

52 Wildoer J.W.G. [et al.] Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. // Nature. – 1998. – Vol. 391. – P. 59 – 62.

53 Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41 – 59.

54 Бучаченко А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы. // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 2. – С. 99 – 118.

55 Ивановский А.Л. Моделирование нанотурбулярных форм вещества. // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – С. 119 – 135.

56 Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур - фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов. // УФН. – 1997. – Т. 167, №7. – С. 751 – 774.

57 Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки. // УФН. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945 – 972.

58 Evolution of size effects in chemical dynamics, Part 2. Eds. I. Prigogine, S. Rice. // Advances in Chemical Physics. – 1988. – Vol. LXX. – 594 p.

59 Clusters of Atoms and Molecules. / Ed. H. Haberland. – Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. – 312 p.

60 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в кластерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.

61 Суздалев И.П., Суздалев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействия, свойства. // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 3. – С. 203 – 240.

62 Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением. // УФН. – 1996.– Т. 166, №8. – С. 833 – 858.

63 Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. // УФН. – 1998. – Т. 168, № 1. – С. 57 – 83.

64 Гусев А.И. Нанокристаллические материалы – методы получения и свойства. – Екатеренбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.

65 Шпак А.П., Мельник А.Б. К вопросу о микрогетерогенном строении неупорядоченных металлических систем. // в кн: Сучасне материалознавство. – К.: Наук, думка, 1998.– С. 431 – 444.

66 Неймарк О.Б. Наноструктурное состояние как топологический переход в ансамбле зернограничных дефектов. // ФММ. – 1997. – Т. 84, № 4. – С. 5 – 21.

67 Рубин С.П. Химия кластеров. – М.: Наука, 1987. – 263 с.

68 Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 367 с.

69 Andrievski R.A. Nanocrystalline high melting point compound-based materials. // J. Mater. Sci. – 1994. – Vol. 29. – P. 614 – 631.

70 Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. // ФММ. – 1999.– Т. 88, № 1.– С. 50 – 73.

71 Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. – М.: Металлургия, 1991. – 205 с.

72 Андриевский Р.А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения. // Успехи химии. – 1997. – Т. 66.– С. 57 – 77.

73 Соколов В.И. Химия фуллеренов новых аллотропных модификаций углерода // Изв. АН, Сер. хим. – 1999. – № 7. – С. 1211 – 1218.

74 Физикохимия ультрадисперсных сред: материалы IV Всеросийской конференции (29 июня – 3 июля 1998, г. Обнинск). – М.: МИФИ, 1998. – 304 с.

75 Nanostructured Materials: Science and Techmology / Ed. G. M. Chow, N. I. Noskova. – Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1998. – 457 p.

76 Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов / под ред. Г. Г. Талуца и Н. И. Носковой. – Екатеренбург : УрО РАН, 1997. –158 с.

77 Лариков Л.Н. Кинетика релаксационных процессов в нанокристаллических соединениях // Металлофизика и новейшие технологии. – 1997. – Т. 19, № 435. – С. 19 – 31.

78 Лариков Л.Н. Диффузионные процессы в нанокристаллических материалах. // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т. 17, № 1. – С. 3 – 29.

79 Скороход В.В. [и др.] Дисперсные порошки тугоплавких металлов – К.: Наук. думка, 1979. – 172 с.

80 Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок Л.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.

81 Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц – К.: Наук. думка, 1985. – 246 с.

82 Физикохимия ультрадисперсных систем / под ред. И. В. Тананаева. – М.: Наука, 1987. – 56 с.

83 Сергеев Г.Б. Криохимия наночастиц металлов // Вестн. МГУ. Сер. Химия. – 1999. – Т. 40. – С. 312 – 322.

84 Petit C., Taleb A., Pileni M.P. Cobalt Nanosized Particles Organized in a 2D Superlattice: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103. – P. 1805 – 1810.

85 Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Обьекты и методы коллоидной химии в нанотехнологии. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 11. – С. 995 – 1007.

86 Куницкий Ю.А., Коржик В.Н., Борисов Ю.С. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике. – К.: Техника, 1988. –198 с.

87 Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое и парафазное окисление. – М.: Наука, 2000. – 316 с.

88 Чуйко Ю.И., Горлов А.А. Химия поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 1992. –384 с.

89 Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю. Химия привитых поверхностных соединений как часть науки о поверхности // Рос. Хим. Ж. – 1996. – Т.40, №3. – С.65 – 79.

90 Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. – С.-Петербург: Изд-во СП ГУ, 1996. – 342 с.

91 Арсланов В.В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт. Влияние химической структуры полимера и внешних условий на формирование и свойства организованных планарных ансамблей // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – С. 3 – 42.

92 Metal clusters in chemistry / eds: Luis A Oro; P Braunstein; P R Raithby – New York: Wiley-VCH, 1999. – 1798 p.

Глава 26 ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ НА ПЛАСТИЧЕСКУЮ ДЕФОРМАЦИЮ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Варюхин В.Н., Малашенко В.В., Малашенко Т.И.
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет
Донецк, malashenko@donfti.ru

В представленной работе получила дальнейшее развитие ранее разработанная авторами теория динамического взаимодействия дефектов (ДВД), что позволило успешно применить её для решения новых задач динамики дислокаций в условиях высокоэнергетических внешних воздействий. В частности, учет влияния динамических эффектов в рамках данной теории позволил выявить и проанализировать несколько новых случаев, реализация которых приводит к нарушению соотношения Тейлора, и объяснить экспериментально наблюдающуюся немонотонную зависимость динамического предела текучести сплава от концентрации дислокаций и наличие минимума на этой зависимости. Механизм диссипации в условиях высокоэнергетических внешних воздействий заключается в необратимом переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее поперечных колебаний в плоскости скольжения. Такой механизм оказывается весьма чувствительным к условиям возникновения дислокационных колебаний. Его эффективность зависит от симметрии упругих полей структурных дефектов и вида спектра дислокационных колебаний, прежде всего от наличия в нём щели, существование которой означает, что дислокация совершает колебания в параболической потенциальной яме, перемещающейся по кристаллу вместе с дислокацией. Эта потенциальная яма чаще всего является результатом коллективного взаимодействия дислокаций между собой или коллективного взаимодействия точечных дефектов с каждой движущейся дислокацией. Наличие минимума на графике зависимости динамического предела текучести от дислокационной плотности является результатом конкуренции воздействия на движущиеся дислокации различных типов структурных дефектов, а положение минимума соответствует значению плотности дислокаций, при которой происходит смена доминирующих воздействий.

Ключевые слова: дислокации, дефекты, высокоскоростная деформация, динамическое торможение, динамический предел текучести, пластичность, зоны Гинье-Престона, сплавы.

Введение

Исследование механических свойств бинарных сплавов и влияния на них структурных дефектов является весьма важным как для фундаментальных, так и для прикладных исследований, поскольку эти сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. В случае высокоэнергетических внешних воздействий функциональные материалы подвергаются высокоскоростной деформации. 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 [1-10].

Движение дислокаций в условиях высокоэнергетических внешних воздействий

В ходе высокоскоростного деформирования скорость пластической деформации достигает значений $10^3 - 10^9 \mathrm{c}^{-1}$. В большинстве статей анализ высокоскоростной деформации выполняется с помощью метода молекулярной динамики, который позволяет изучить многие особенности взаимодействия

движущихся дислокаций с другими структурными дефектами и визуализировать эффекты динамического взаимодействия [11-14] Однако этот метод не позволяет получить аналитические выражения зависимости механических свойств от скорости пластической деформации и характеристик структурных дефектов, таких как концентрация, размеры, параметр несоответствия. Развитая нами теория динамического взаимодействия дефектов (ДВД) позволяет в рамках единого подхода решить широкий круг задач о высокоскоростной деформации функциональных материалов и получить указанные выше аналитические выражения [15-23]. Механизм диссипации при динамическом взаимодействии со структурными дефектами заключается в необратимом переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее поперечных колебаний в плоскости скольжения. Этот механизм диссипации оказывается весьма чувствительным к виду спектра дислокационных колебаний дислокации, прежде всего к наличию щели в этом спектре, поскольку именно от её наличия и величины зависит эффективность возбуждения дислокационных колебаний. Эффективность действия такого механизма была подтверждена авторами работы [24], которые теоретически исследовали движение дислокации в динамической области скоростей и доказали, что в результате взаимодействия с точечными дефектами она испытывает сильное возбуждение собственных колебаний. Авторы приведенной работы учли случайный характер передачи движущейся дислокации импульса отдельными примесными атомами и вычислили корреляционную функцию $G(\tau) =< w(z,t)w(z,t+\tau) >$, где функция $w(z,t)$ описывает смещение единичного участка дислокации при ее колебаниях в процессе скольжения по кристаллу. Последняя определяется экспериментально через пропорциональную ей корреляционную функцию неупругого рассеяния света $< E(t)E(t+\tau) >$, которая может быть измерена с помощью спектроскопии оптического смещения [25]. Упомянутый экспериментальный метод дает возможность измерить флуктуации поля через флуктуации тока за времена, меньшие характерного периода колебаний дислокации, благодаря чему значительно расширяются возможности традиционных оптических методов, широко используемых при экспериментальном исследовании дислокационных структур. Согласно оценкам авторов работы [24], амплитуда раскачки дислокации может на несколько порядков превзойти амплитуду тепловых колебаний, при этом раскачка собственных колебаний происходит тем эффективней, чем большее искажение вносят точечные дефекты в решетку кристалла, то есть возрастает с увеличением параметра несоответствия.

Указанные выше особенности приводят к тому, что в условиях высокоскоростной деформации влияние различных структурных дефектов на механические свойства сплавов могут существенно отличаться от их влияния при квазистатическом деформировании. Значительную роль начинают играть динамические эффекты и такой параметр, как время взаимодействия движущейся дислокации с тормозящим её структурным дефектом. Это время зависит как от скорости перемещения дислокации, так и от размера преодолеваемого ею дефекта. Если сплав содержит два типа дефектов, существенно различающихся своими геометрическими размерами, а, следовательно, и временем взаимодействия дислокации с такими дефектами, это приводит к появлению двух максимумов на скоростной зависимости динамического предела текучести такого сплава [21]. Такими дефектами могут быть зоны Гинье-Престона и легирующие добавки. Другое важное следствие наличия в сплаве таких структурных дефектов – изменение характера зависимости механических свойств от плотности дислокаций. Как известно, в случае квазистатической деформации зависимость предела текучести от плотности дислокаций определяется соотношением Тейлора, согласно которому предел текучести металлов и сплавов пропорционален квадратному корню из плотности дислокаций [26]

$$\tau_T = \alpha\mu b\sqrt{\rho}, \qquad (1)$$

где μ – модуль сдвига, ρ – плотность дислокаций, α – безразмерный коэффициент порядка единицы, b – модуль вектора Бюргерса дислокации. Это

соотношение является довольно универсальным. Авторы [27] наблюдали его выполнение при высокоскоростной деформации меди и стали. Однако при определённых условиях такая деформация приводит к нарушению соотношения Тейлора. Прочность бинарного сплава в условиях высокоскоростной деформации определяется силой динамического торможения дислокаций структурными дефектами. Эта сила зависит от того, какие дефекты вносят главный вклад в формирование спектральной щели и какие – непосредственно в создание динамического сопротивления движущейся дислокации. Доминирующее влияние тех или иных дефектов определяется их концентрацией и мощностью. Конкуренция динамического взаимодействия дислокаций с различными дефектами значительно усложняет характер зависимости механических свойств сплавов от плотности дислокаций. Как было показано в работе [19], в случае, когда основной вклад в торможение ансамбля движущихся дислокаций вносит торможение зонами Гинье-Престона, а основной вклад в формирование щели в спектре дислокационных колебаний **–** коллективное взаимодействие дислокаций, возникает нарушение соотношения 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 вклад коллективного взаимодействия дислокаций в формирование спектральной щели начинает превосходить вклад коллективного взаимодействия точечных дефектов с движущимися дислокациями.

Надбарьерное скольжение дислокаций в металлах и сплавах

Анализ высокоскоростной деформации состаренных бинарных сплавов будет выполнен в рамках развитой нами теории динамического взаимодействия дефектов (ДВД) [15-23]. Эта теория представляет собой модифицированную модель Гранато-Люкке, в рамках которой дислокация рассматривается как упругая струна, обладающая эффективным натяжением и эффективной массой полевого происхождения. Теория ДВД значительно расширяет рамки применения этой модели и позволяет объяснить с единых позиций ряд имеющихся экспериментальных данных, выявить общность физической природы совершенно различных процессов, а также предсказать ряд новых динамических эффектов, обнаружение которых может стать стимулом для постановки новых целенаправленных экспериментов.

Рассмотрим равномерное скольжение ансамбля бесконечных краевых дислокаций под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 в поле структурных дефектов, хаотически распределенных в объеме кристалла. Линии дислокаций параллельны оси OZ, векторы Бюргерса параллельны оси OX, в положительном направлении которой дислокации скользят с постоянной скоростью v. Плоскость скольжения к-й дислокации совпадает с плоскостью XOZ, а ее положение определяется функцией

$$W_k(y=0,z,t) = vt + w_k(y=0,z,t) \qquad (2)$$

Слагаемое vt описывает движение центра масс дислокации со скоростью v, а функция $w(z,t)$ – колебания элемента дислокации, возникающие при взаимодействии с хаотически распределенными дефектами кристаллической структуры. Поскольку $w(z,t)$ является случайной величиной, то $< w(z,t) >= 0$, где символ <…> означает усреднение по длине дислокации и хаотическому распределению дефектов

$$< f(r_i) > \; = \frac{1}{L}\int_L dz \int_V \prod_{i=1}^{N} f(r_i)\frac{dr_i}{V^N} \qquad (3)$$

где V – объем кристалла, N – число дефектов в кристалле, L – длина дислокации. При выполнении усреднения в соответствии со стандартной процедурой число дефектов *N* и объем кристалла *V* устремляются к бесконечности, при этом их отношение остается постоянным и равным средней концентрации дефектов.

Уравнение движения исследуемой дислокации имеет вид

$$m\left\{\frac{\partial^2 W_k}{\partial t^2}-c^2\frac{\partial^2 W_k}{\partial z^2}\right\}=b\left[\sigma_0+\sigma_{xy}^{p}+\sigma_{xy}^{dis}+\sigma_{xy}^{G}\right]-B\frac{\partial W_k}{\partial t} \quad (4)$$

Здесь m – масса единицы длины дислокации, которая, согласно [26], определяется выражением

$$m=\frac{\rho_C b^2}{4\pi(1-\gamma)}\ln\frac{L_d}{r_0}, \quad (5)$$

где ρ_C – плотность кристалла, L_d – величина порядка длины дислокации, r_0 – величина порядка атомных расстояний, γ – коэффициент Пуассона, B – константа демпфирования, обусловленная фононными, магнонными, электронными либо иными механизмами диссипации, характеризующимися линейной зависимостью силы торможения дислокации от скорости ее скольжения, c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, σ_{xy}^{p}, σ_{xy}^{dis}, σ_{xy}^{G} – компоненты тензора напряжений, создаваемых на линии к-й дислокации соответственно точечными дефектами (атомы второго компонента), другими дислокациями и зонами Гинье-Престона.

Торможение дислокаций в этой области в значительной степени определяется перекачкой энергии от дислокации к различным элементарным возбуждениям в кристалле, однако при высокой концентрации примесей и других дефектов решетки динамическое взаимодействие дислокации с этими дефектами становится весьма существенным и оказывает значительное влияние на ее подвижность, а также свойства кристаллов, обусловленные дислокационным движением.

Силу динамического торможения движущейся краевой дислокации точечными дефектами, согласно [15-23], будем вычислять во втором порядке теории возмущений, считая малыми поперечные колебания дислокации в плоскости скольжения, которые описываются функцией $w(z,t)$

$$F=b<\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial X}w>=b<\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial X}G\sigma_{xy}> \quad (6)$$

где G – функция Грина уравнения движения дислокации. Фурье-образ этой функции имеет вид

$$G(\omega,q)=\frac{1}{\omega^2+i\beta\omega-c^2q^2} \quad (7)$$

Здесь введено обозначение

$$\beta=\frac{B}{m} \quad (8)$$

В рамках теории ДВД мы можем записать выражение для вклада различных структурных дефектов в динамический предел текучести в следующем виде

$$\tau=\frac{nb}{8\pi^2 m}\int d^3q\left|q_x\right|\cdot\left|\sigma_{xy}^{d}(\mathbf{q})\right|^2\delta(q_x^2v^2-\omega^2(q_z)) \quad (9)$$

где $\omega(q_z)$ – спектр дислокационных колебаний, n – объемная концентрация структурных дефектов, $\sigma_{xy}(\mathbf{q})$ – Фурье-образ соответствующей компоненты тензора напряжений, создаваемых дефектом.

В случае точечных дефектов считаем их центрами дилатации и вводим плавное обрезание их упругого поля на расстоянии порядка эффективного радиуса атома для

устранения нефизических расходимостей. Их устранение в нашем случае играет принципиальную роль, поскольку для корректного описания влияния коллективных эффектов на динамику дислокаций необходим учет взаимодействия структурных дефектов на расстояниях порядка постоянной решетки.

$$\sigma_{xy}(\mathrm{r}) = \mu r_0^{\,3} \chi \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{1-\exp(-r/r_0)}{r}. \qquad (10)$$

Здесь r_0 – эффективный радиус атома точечного дефекта, χ – параметр его размерного несоответствия.

$$\chi = \frac{r_0 - r_a}{r_a} \qquad (11)$$

Здесь r_a – эффективный радиус атома матрицы.

Фурье-образ необходимого нам компонента тензора напряжений имеет вид

$$\sigma_{xy}(\mathbf{q}) = 4\pi\mu r_0^{\,3} \chi \frac{q_x q_y}{q^2} \frac{r_0^{\,-2}}{q^2 + r_0^{\,-2}}. \qquad (12)$$

После выполнения необходимых преобразований формула для вычисления вклада точечных дефектов (в частности, атомов второго компонента в двухкомпонентном сплаве) в величину динамического предела текучести может быть приведена к следующему виду

$$\tau = \frac{2nb\mu^2\varepsilon^2}{m} \iiint \mathrm{d}^3 q |q_x| \frac{q_x^2 q_y^2}{q^4} \frac{r_0^{\,2}}{\left(q^2 + r_0^{\,-2}\right)^2} \delta(q_x^2 v^2 - \omega^2(q_z)). \qquad (13)$$

Поскольку исследуемый механизм диссипации реализуется благодаря возбуждению колебаний дислокации, он оказывается весьма чувствительным к виду дислокационного колебательного спектра, в частности, его эффективность зависит от наличия щели в этом спектре. Наличие спектральной щели означает, что дислокация совершает колебания, находясь в параболической потенциальной яме. Задачи о колебаниях дислокации в потенциальной яме рассматривались и другими авторами, в частности, задача о дислокационных колебаниях в рельефе Пайерлса. Однако в рамках развитой нами теории решаются задачи о движении дислокации, совершающей колебания в потенциальной яме, перемещающейся по кристаллу вместе с ней. Такая яма может быть создана в результате коллективного взаимодействия точечных дефектов с движущейся дислокацией, коллективного взаимодействия дислокаций движущегося ансамбля с каждой отдельной дислокацией, магнитоупругого взаимодействия дислокации с магнитной подсистемой кристалла, действия сил изображения на дислокацию, скользящую в приповерхностном слое. В перечисленных выше случаях спектр дислокационных колебаний имеет вид

$$\omega^2(q_z) = c^2 q_z^2 + \Delta^2, \qquad (14)$$

где Δ – спектральная щель, которая по порядку величины равна $\Delta = c/L$, где L – характерный масштаб взаимодействия, вносящего главный вклад в формирование щели. Именно величина этой щели определяет глубину параболической потенциальной ямы, в которой колеблется скользящая дислокация. На глубину этой ямы, а, следовательно, и на динамическое поведение дислокаций, большое влияние может оказывать высокое гидростатическое давление, обработка которым является одним из перспективных методов улучшения свойств функциональных материалов [28, 29].

В настоящей работе рассмотрены ещё несколько случаев нарушения соотношения Тейлора. Один из них реализуется, когда коллективное взаимодействие точечных дефектов с движущейся дислокацией вносит главный вклад и в формирование дислокационного спектра колебаний, и в динамическое торможение

дислокаций. Вклад коллективного взаимодействия легирующих добавок в формирование спектральной щели становится доминирующим при выполнении условия

$$n_d > \left(\frac{\rho b^2}{\chi} \right)^2, \tag{15}$$

где n_d – безразмерная концентрация легирующей примеси. Численные оценки показывают, что такой случай может быть реализован, например, при $\rho \le 10^{14}\,\text{м}^{-2}$ и $n_d = 10^{-2} - 10^{-4}$.

Согласно теории ДВД, динамическое взаимодействие дефектов с дислокацией в зависимости от скорости дислокационного скольжения может иметь как коллективный характер, так и характер независимых столкновений [17]. Обозначим время взаимодействия дислокации с атомом примеси $\tau_{def} = R/v$, где R – радиус дефекта, время распространения возмущения вдоль дислокации на расстояние порядка среднего расстояния между дефектами обозначим $\tau_{pr} = l/c$. В области независимых столкновений $v > v_0 = R\Delta_{def}$ выполняется неравенство $\tau_{def} < \tau_{pr}$, т.е. элемент дислокации за время взаимодействия с точечным дефектом не испытывает на себе влияния других дефектов. В этой области щель в спектре дислокационных колебаний не возникает. В области коллективного взаимодействия ($v < v_0$), наоборот, $\tau_{def} > \tau_{pr}$, т.е. за время взаимодействия дислокации с точечным дефектом данный дислокационный элемент успевает “почувствовать” влияние других дефектов, вызвавших возмущение дислокационной формы. В этой области в спектре дислокационных колебаний возникает щель, выражение для которой мы можем получить, решая уравнение

$$\Delta_d^2 = \frac{nb^2}{8\pi^3 m^2} \iiint \mathrm{d}^3 q \frac{p_x^2 \left| \sigma_{xy}(\mathbf{q}) \right|^2}{\Delta_d^2 + c^2 q_z^2 - q_x^2 v^2} \tag{16}$$

Спектральная щель, обусловленная коллективным взаимодействием атомов второго компонента, имеет вид

$$\Delta = \Delta_d = \frac{c}{b} \left(n_d \chi^2 \right)^{1/4} \tag{17}$$

Воспользовавшись результатами теории динамического взаимодействия структурных дефектов и выполняя необходимые преобразования, получим в этом случае следующее выражение для динамического предела текучести бинарного сплава

$$\tau = \frac{\dot{\varepsilon}}{\rho b} \left(\frac{\mu \chi \sqrt{n_d}}{c} + \frac{B}{b} \right) + \alpha \mu b \sqrt{\rho} \tag{18}$$

Здесь $\dot{\varepsilon}$ – скорость пластической деформации, B – коэффициент фононного торможения дислокации.

Полученное выражение характеризуется немонотонной зависимостью динамического предела текучести от плотности дислокаций при высокой концентрации легирующих добавок. В исследуемом случае имеет место нарушение соотношения Тейлора. С ростом плотности дислокаций происходит уменьшение предела текучести до некоторого минимального значения, после чего начинается его возрастание.

Определим плотность дислокаций, при которой динамический предел текучести имеет минимальное значение. Дифференцируя выражение (18) и приравнивая его к нулю, получим искомое выражение дислокационной плотности

$$\rho_{\min} = \left(\frac{2\dot{\varepsilon}}{\alpha\mu b^2} \left(\frac{\mu\chi\sqrt{n_d}}{c} + \frac{B}{b} \right) \right)^{\frac{2}{3}} \quad (19)$$

При полученном значении плотности вклад тейлоровского упрочнения начинает превосходить вклад динамического торможения дислокаций примесными атомами и фононами.

Выполним численную оценку. Для значений $\mu = 5 \cdot 10^{10}$ Па, $b = 4 \cdot 10^{-10}$ м, $n_d = 10^{-2}$, $\chi = 10^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^3$ м/с, $B = 10^{-4}$ Па · с, $\dot{\varepsilon} = 10^6 \text{с}^{-1}$ получим $\rho_{\min} = 10^{13} \text{м}^{-2}$.

Соотношение Тейлора нарушается и в случае, когда коллективное взаимодействие атомов легирующей примеси с дислокациями вносит главный вклад в силу динамического торможения, а при формировании спектральной щели доминирующим является коллективное взаимодействие дислокаций между собой. Такая ситуация может быть реализована при высокой плотности дислокаций и высокой скорости пластической деформации: $\rho = 10^{15} - 10^{16} \text{м}^{-2}$, $\dot{\varepsilon} = 10^8 - 10^9 \text{с}^{-1}$.

В этом случае щель в спектре дислокационных колебаний описывается выражением

$$\Delta = \Delta_{dis} = b\sqrt{\frac{\rho M}{m}} = c\sqrt{\frac{2\rho}{\ln(D/l_{dis})}} \approx c\sqrt{\rho}; \quad M = \frac{\mu}{2\pi(1-\gamma)}, \quad (20)$$

где ρ – плотность дислокаций, μ – модуль сдвига, γ – коэффициент Пуассона, c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, l_{dis} – средняя длина дислокации, D – величина порядка размеров кристалла.

Зависимость динамического предела текучести от плотности дислокаций при этом также является немонотонной и имеет минимум, однако убывание в этом случае становится более резким

$$\tau = \mu \frac{n_d \chi^2}{\left(\rho b^2\right)^2} \left(\frac{\dot{\varepsilon} b}{c} \right) + \alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (21)$$

Значение плотности дислокаций, соответствующее минимальному значению динамического предела текучести, при этом определяется выражением

$$\rho_{\min} = \left(\frac{4 n_d \chi^2 \dot{\varepsilon}}{\alpha b^4 c} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (22)$$

Подобная зависимость может наблюдаться и в состаренных бинарных сплавах, содержащих зоны Гинье-Престона. Она возникает, когда зоны Гинье-Престона дают основной вклад в динамическое торможение, а спектральная щель формируется в результате коллективного взаимодействия дислокаций. Этот случай может быть реализован при высоких значениях плотности дислокаций и концентрации зон Гинье-Престона: $\rho = 10^{15} - 10^{16} \text{м}^{-2}$, $n_G = 10^{23} - 10^{24} \text{м}^{-3}$. При этом убывание предела текучести становится более медленным

$$\tau = \mu \frac{n_G b R}{\sqrt{\rho}} + \alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (23)$$

В рассмотренном выше случае сила динамического торможения дислокаций зонами Гинье-Престона имеет характер сухого трения, т. е. не зависит от скорости дислокационного скольжения, а, следовательно, и от скорости пластической

деформации. Динамический предел текучести становится минимальным при значении дислокационной плотности

$$\rho_{\min} = \frac{n_G R}{\alpha} \tag{24}$$

Выполним численную оценку. Для значений $n_G = 10^{23}\,\text{м}^{-3}$, $R = 10^{-9}\,\text{м}$ получим $\rho_{\min} = 10^{14}\,\text{м}^{-2}$.

Если же скорость пластической деформации достигает больших значений, отклонение от соотношения Тейлора возможно даже в чистых металлах. Реализация подобной ситуации возможна при значениях $B = 10^{-4}\,\text{Па}\cdot\text{с}$, $\dot{\varepsilon} = 10^{8} - 10^{9}\,\text{с}^{-1}$, $\rho = 10^{15} - 10^{16}\,\text{м}^{-2}$. В этом случае зависимость динамического предела текучести от плотности дислокаций имеет следующий вид

$$\tau = \frac{\dot{\varepsilon} B}{\rho b^2} + \alpha \mu b \sqrt{\rho} \tag{25}$$

Такая зависимость действительно наблюдалась экспериментально [30]. При этом положение минимума определяется следующим значением дислокационной плотности

$$\rho_{\min} = \left(\frac{2\dot{\varepsilon} B}{\alpha \mu b^3} \right)^{\frac{2}{3}} \tag{26}$$

Выполним численные оценки. Для значений $\rho = 5 \cdot 10^{15}\,\text{м}^{-2}$, $\mu = 5 \cdot 10^{10}\,\text{Па}$, $b = 4 \cdot 10^{-10}\,\text{м}$, $n_d = 10^{-2}$, $\chi = 10^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^{3}\,\text{м/с}$, $B = 10^{-4}\,\text{Па}\cdot\text{с}$, $\dot{\varepsilon} = 10^{6}\,\text{с}^{-1}$ получим значение динамического предела текучести $\tau = 10^{8}\,\text{Па}$, что по порядку величины соответствует экспериментальным значениям [30].

Как было показано в работах [17, 22], на формирование щели в дислокационном спектре большое влияние оказывает магнитоупругое взаимодействие. В кристаллах с гигантской магнитострикцией оно вносит главный вклад в формирование спектральной щели. Такие материалы в настоящее время привлекают всё большее внимание исследователей [31-33]. Гигантскую магнитострикцию в области низких температур демонстрируют Tb, Dy, Ho, Er и ферриты-гранаты этих металлов (например, $Tb_3Fe_5O_{12}$). Их магнитострикция на два-три порядка выше, чем магнитострикция в сплавах и ферритах группы Fe. При комнатных температурах такие значения магнитострикции можно получить, используя ферримагнитные соединения $DyFe_2$, $TbFe_2$, $HoFe_2$, $DyFe_3$.

Материалы с гигантской магнитострикцией широко используют в микросистемотехнике, их применяют для изготовления датчиков давления, сенсоров, гидролокаторов, антивибрационных систем, изготовления приводов для нанотехнологических операций. Так как эти материалы являются не только электронными, но и конструкционными, большое значение имеют их механические свойства, которые определяются зарождением и движением дислокаций, а также их взаимодействием с другими дефектами структуры. В условиях высокоэнергетических воздействий гигантская магнитострикция оказывает существенное влияние на динамику дислокаций, а, следовательно, и на механические свойства материалов, в частности, предел текучести.

В этом случае щель в спектре дислокационных колебаний имеет вид

$$\Delta_M = \frac{B_M b}{4 c_s} \sqrt{\frac{\omega_M}{\pi m} \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0}}\,. \tag{27}$$

Здесь $B_M = \lambda M_0$, M_0 – намагниченность насыщения, λ – константа магнитоупругого взаимодействия, $\omega_M = gM_0$, g – гиромагнитное отношение, θ_c – температура Кюри. Параметры ε_0 и c_s определяют спектр магнонов в ферромагнетике с анизотропией типа легкая ось, когда магнитное поле направлено вдоль оси анизотропии: $\varepsilon_k = \varepsilon_0 + c_s^2 k^2$ (k – волновой вектор). Поскольку в кристаллах с гигантской магнитострикцией вклад магнитоупругого взаимодействия в формирование спектральной щели оказывается самым существенным, т.е. $\Delta = \Delta_M$, на формирование механических свойств таких материалов существенное влияние оказывают их магнитные характеристики.

Вклад магнитоупругого взаимодействия превысит вклад коллективного взаимодействия точечных дефектов и дислокаций при выполнении следующих условий

$$\Delta_M > \Delta_d = \frac{c}{b}\sqrt[4]{n_0\chi^2}\,; \qquad \Delta_M > \Delta_{dis} = c\sqrt{\rho} \tag{28}$$

При скоростях $v < v_0 = b\Delta_M$ динамическое торможение движущейся краевой дислокации примесными атомами имеет квазивязкий характер, т.е. линейно возрастает с увеличением скорости дислокационного скольжения. В этой области скоростей вклад торможения дислокации атомами примесей в величину динамического предела текучести определяется следующим выражением

$$\tau = n_0\chi^2\mu\frac{c\dot{\varepsilon}}{\rho b^3\Delta_M^2} \tag{29}$$

Используя выражение для магнитоупругой щели, получим зависимость предела текучести от магнитных характеристик материала

$$\tau = K\frac{n\chi^2\dot{\varepsilon}}{\lambda^2 M_0^3}\,; \qquad K = \frac{16\pi m\mu c c_s^2}{\rho b^2 g\ln\dfrac{\theta_c}{\varepsilon_0}} \tag{30}$$

Оценим вклад примесных атомов в величину динамического предела текучести материалов с гигантской магнитострикцией. Воспользовавшись данными работ [31-33], получим, что магнитоупругая щель в таких соединениях имеет порядок $\Delta_M = 10^{12}\,\text{с}^{-1}$. Для значений $b = 3\cdot10^{-10}$ м, $\chi = 10^{-1}$, $n_d = 10^{-4}$, $\dot{\varepsilon} = 10^6\,\text{с}^{-1}$, $\rho = 10^{12}\,\text{м}^{-2}$, $\mu = 5\cdot10^{10}$ Па, $c = 3\cdot10^3$ м/с получим $\tau = 50\,\text{МПа}$, что составляет по порядку величины десятки процентов предела текучести интерметаллических соединений. Нетрудно убедиться, что условия доминирования вклада магнитоупругого взаимодействия в формирование спектральной щели при таких значениях также выполняются.

Из формулы (27) следует, что увеличение константы магнитострикции приводит к увеличению вклада магнитоупругого взаимодействия в величину спектральной щели. При этом вклад примесных атомов в предел текучести уменьшается с ростом константы магнитострикции (формула (30)).

Полученные результаты применимы для интерметаллических соединений редкоземельных элементов с металлами группы железа, обладающими гигантской магнитострикцией.

Проведенный анализ позволяет сделать вывод о том, что магнитные характеристики материалов с гигантской магнитострикцией оказывают существенное влияние на динамику дислокаций и механические свойства этих материалов в условиях высокоскоростной деформации.

Заключение

Развитая нами теория динамического взаимодействия дефектов (ДВД) даёт возможность в рамках единого подхода проанализировать широкий круг задач дислокационной динамики. В частности, она позволяет объяснить экспериментально наблюдающееся нарушение соотношения Тейлора, а также предсказать несколько новых случаев нарушения этого соотношения в условиях высокоскоростной деформации двухкомпонентных сплавов, в том числе состаренных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batani D. Matter in extreme conditions produced by lasers // Europhysics Letters . – 2016. – Vol. 114. – pp. 65001(1–7).

2. Smith R. F. High strain-rate plastic flow in Al and Fe Collins / R. F. Smith, J. H. Eggert, R. E. Rudd, D. C. Swift, C. A. Bolme. // Journal of Applied Physics.–2011. –V. 110. – P. 123515(1–11).

3. Канель Г. И. Ударные волны в физике конденсированного состояния / Г. И. Канель, В. Е. Фортов, С. В. Разоренов // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, № 8. – С. 809–830.

4. Альшиц В. И. Динамическое торможение дислокаций / В. И. Альшиц, В. Л. Инденбом // УФН. – 1975. – Т. 115, № 1. – С. 3– 39.

5. Зельдович В. И. Высокоскоростная деформация титана при динамическом канально-угловом прессовании / В. И. Зельдович, Е. В. Шорохов, Н. Ю. Фролова, И. Н. Жгилев, А.Э. Хейфец, И. В. Хомская, В. М. Гундырев // Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т. 105, № 4. – С. 431–437.

6. Tramontina D. R. Simulation of tantalum nanocrystals under shock-wave loading: Dislocations and twinning / D. R. Tramontina, E. N. Hahn, M. A. Meyers, and E. M. Bringa // AIP Conference Proceedings 1793, 070002 (2017).

7. Batani D., Stabile H., A. Ravasio, G. Lucchini, F. Strati, T. Desai, J. Ullschmied, E. Krousky, J. Skala, L. Juha, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, H. Nishimura, Y. Ochi // Phys. Rev. E. – 2003. – Vol. 68.– № 6. – pp. 067403.

8. Петушков В. Г. Применение взрыва в сварочной технике / В. Г. Петушков. – К.: Наук. думка, 2005. – 775 с.

9. Novokshanov R. 3D Dislocation dynamics modeling of interactions between prismatic loops and mobile dislocations in pure iron / R. Novokshanov, S. Roberts // J. Nuclear Mat. – 2009. – Vol. 386, № 4. – P. 64–66.

10. Kiyotaka S. Strain Rate Dependence of Dynamic Flow Stress Considering Viscous Drag for 6061 Aluminum Alloy at Very High Strain Rates / S. Kiyotaka // J. Soc. Mater. Sci. Japan. – 2005. – Vol. 54, № 12. – P. 1301–1306.

11. Куксин А. Ю. Зарождение и движение дислокаций в металлах и сплавах при высокоскоростной деформации: молекулярно-динамическое моделирование / А. Ю. Куксин, А. В. Янилкин // Изв. РАН. МТТ. –2015. – № 1. – С. 54–63.

12. Стегайлов В. В. Структурные превращения в монокристаллическом железе при ударно-волновом сжатии и растяжении. Исследование методом молекулярной динамики / В. В. Стегайлов, А. В. Янилкин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2007. – Т. 13, № 6. – С. 1064–1072.

13. Zaretsky E. B. Tantalum and vanadium response to shock-wave loading at normal and elevated temperatures. Non-monotonous decay of the elastic wave in vanadium / E. B. Zaretsky and G.I.Kanel //Journal of Applied Physics.– 2014. – V. 115. – P. 243502.

14. Yanilkin A.V. Dynamics and kinetics of dislocations in Al and Al-Cu alloy under dynamic loading / A. V. Yanilkin, V. S. Krasnikov, A.Yu. Kuksin , A. E. Mayer // International Journal of Plasticity. 2014. V. 55. P. 94-107.

15. Malashenko V. V. Dynamic drag of dislocation by point defects in near-surface crystal layer / V. V. Malashenko // Modern Phys. Lett. B. – 2009. – Vol. 23, № 16. – P. 2041–2047.

16. Malashenko V. V. Dynamic drag of edge dislocation by circular prismatic loops and point defects / V. V. Malashenko // Physica B: Phys. Cond. Mat. – 2009. – Vol. 404, № 21. – P. 3890–3893.

17. Варюхин В.Н., Малашенко В.В. Динамические эффекты в дефектной системе кристалла // Известия РАН. Серия физическая. 2018.- Т. 82, № 9.- С. 37– 42.

18. Малашенко В.В. Влияние зон Гинье-Престона на динамический предел текучести сплавов при ударно-волновом нагружении // Журнал технической физики. – 2017.- Т. 87, № 5. – С. 791-792.

19. Малашенко В.В. Зависимость динамического предела текучести бинарных сплавов от плотности дислокаций при высокоэнергетических воздействиях. 2020. ФТТ. Т. 62. № 10. С. 1683-1685.

20. Малашенко В.В. Влияние коллективных эффектов на концентрационную зависимость предела текучести сплавов при высокоэнергетических воздействиях. Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 18. С. 39-41.

21. Малашенко В.В. Немонотонная скоростная зависимость динамического предела текучести сплавов в условиях высокоскоростной деформации. ФТТ. 2021. Т. 63, № 9. С. 1391-1393.

22. Малашенко В.В. Влияние гигантской магнитострикции на динамический предел текучести в условиях высокоскоростной деформации. ФТТ. 2021. Т. 63, № 12. С. 2070-2072.

23. Варюхин В.Н., Малашенко В.В., Малашенко Т.И. Влияние различных типов структурных дефектов на механические свойства металлов и сплавов в условиях высокоскоростной деформации. Глава 27. С. 389-399 / Монография «Перспективные материалы и технологии» / под ред. В. В. Рубаника. – Минск: Изд. центр БГУ, 2021. – 658 с.

24. Левачева Г. А. Стохастическое возбуждение собственных колебаний дислокации при ее движении / Г. А. Левачева, Э. А. Маныкин, П. П. Полуэктов // ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 12. – С. 3709–3711.

25. Камминз Д. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов / Д. Камминз, Э. Пайк. – М.: Мир, 1978. – 584 с.

26. Хирт Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.

27. Разоренов С.В., Г.В. Гаркушин, Е.Г. Астафурова, В.А. Москвина, О.Н. Игнатова, А.Н. Малышев, М.И. Ткаченко. Физическая мезомеханика. 20, 43 (2017).

28. Prokof'eva O.V. Producing of Ultrafine Grained Composites with a Large Uniform Elongation by Twist Extrusion: Mathematical Simulation / O. V. Prokof'eva ., Y. Y. Beygelzimer, R. Y. Kulagin, Y. Z. Estrin Y.Z., V. N. Varyukhin // Russian Metallurgy (Metally). – 2017.–V. 2017, No3.– P.226–230.

29. Zavdoveev A. Structure and properties of low carbon steel sfter twist extrusion / A. Zavdoveev, E. Pashinska, S. Dobatkin, V. Variukhin, N. Belousov // Emerging Materials Research. – 2014. – V.4, №1. – P. 89-93.

30. Haidong Fan, Qingyuan Wang, Jaafar A. El-Awady, Dierk Raabe, Michael Zaiser. Strain rate dependency of dislocation plasticity // Nat. Commun. – 2021. – Vol. 12. – P. 1845.

31. Белов К. П. Гигантская магнитострикция / К. П. Белов, Г. И. Катаев, Р. З. Левитин и др. // УФН. – 1983. – Т. 140, № 2. – С. 271–313.

32. Y. He, Y. Han, P. Stamenov, B. Kundys, J.M.D. Coey, C. Jiang, X. Huibin, Nature. 2018, 556, E5 (2018).

33. X. Li, X. Bao, Y. Xin, X. Gao, Scr. Mater., 147, 64 (2018).

Глава 27 МЕХАНИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Веремейчик А.И., Сазонов М.И., Хвисевич В.М.
Учреждение образования «Брестский государственный технический университет», г. Брест, Беларусь

Введение

В последнее время в машиностроении широкое распространение получили стали и сплавы, обладающие высокими прочностными характеристиками и особыми физическими свойствами. Применение таких материалов вызывает существенные технологические трудности, связанные со сложностью их обработки резанием. Известно много технических решений, позволяющих повысить эффективность процесса механической обработки. Особое место среди этих способов занимает применение предварительного нагрева обрабатываемых материалов [1,2], оказывающего комплекс физико-химических воздействий на материал и обеспечивающего такое изменение механических свойств, при котором улучшается его обрабатываемость. Среди различных способов нагрева особо выделяется плазменно-дуговой, обеспечивающий высокую локализацию тепла, стабильность работы, большую скорость нагрева и простоту управления. Такой метод отличается универсальностью и обеспечивает высокую эффективность плазменно-механической обработки (ПМО) материалов. Сжатая плазменная дуга (струя) может оказывать на металл воздействие двух видов: тепловое (передача тепла потоком заряженных частиц и нагретого газа) и механическое (удаление части нагретого и расплавленного металла с поверхности и образование на ней канавки).

Применение ПМО требует решения целого комплекса задач, связанных с изучением взаимодействия плазменной дуги с поверхностью металла при различных режимах источника и геометрии тел, расчетом температурных полей в нагреваемых телах с учетом зависимости теплофизических характеристик материала от температуры, выяснением характера изменения механических и физико-химических характеристик обрабатываемых материалов в зоне нагрева и влияния этих характеристик на их обрабатываемость.

Анализ литературных источников [1–22] показывает, что важнейшей физической характеристикой плазменного нагрева является температурное поле, значение которого позволяет оценить температуру в разных точках зоны термического воздействия в различные моменты времени, скорость нагрева и охлаждения, а также структурное состояние и фазовый состав поверхностного слоя.

Важным этапом в разработке технологии процесса ПМО является создание методики расчета полей температур и напряженно-деформированного состояния (НДС) в обрабатываемой детали от движущегося источника тепла с учетом температурных зависимостей физико-механических свойств обрабатываемого материала [13–17]. Решение задач теплопроводности и термоупругости по определению температурного поля и НДС позволит определить оптимальные режимы процесса ПМО: скорость обработки, температуру нагрева, глубину резания, подачу, выбор плазмотрона и его расположение по отношению к обрабатываемой детали и т.д.

1. Постановка и решение задачи нестационарной теплопроводности для полупространства

Для оптимизации параметров технологического процесса ПМО необходимо рассчитать поле температуры, которое возникает в детали при заданной мощности плазмотрона и заданной скорости его движения. Для этого рассмотрим дифференциальное уравнение теплопроводности:

$$div\left(\lambda\left(T\right)gradT\right)-\rho c\left(T\right)\frac{\partial T}{\partial\tau}=q\left(x,t\right), \qquad (1)$$

где T – температура, ρ – плотность, c – удельная теплоемкость, λ – коэффициент теплопроводности,

В декартовых координатах xyz задана область V в виде полупространства $z>0$. На граничной поверхности S расход тепла равен нулю: $\frac{dT}{dn}=0$. По прямой линии, совпадающей с осью Oy, движется со скоростью v источник тепла, имеющий мощность q^*. Для определения $T(x,t)$ представим плотность $q(x,t)$ функцией Дирака, тогда уравнение (1) перепишется в виде:

$$div\left(\lambda(T)gradT\right)-\rho c(T)\frac{\partial T}{\partial \tau}=-q^*\delta_t(z)\delta(x)\delta(y-vt), \tag{2}$$

где v – скорость движения источника тепла, q^* – его мощность, $\delta(y-vt)$ – функция Дирака, $\delta_t(z)=\frac{d\vartheta_t(z)}{dz}$, $\delta(x)=\frac{d\vartheta(x)}{dx}$, где ϑ – ступенчатая функция Хевисайда: $\vartheta_t(z)=\begin{cases}1, z>0\\0, z\le 0\end{cases}$; $\vartheta(z)=\begin{cases}1, z>0\\\frac{1}{2}, z=0\\0, z<0\end{cases}$.

Коэффициент теплопроводности $\lambda(T)$ в (1), (2) зависит от температуры. Обозначим через λ_0 значение λ при некоторой температуре T_0.

Введем параметр t для так называемой переменной Кирхгофа:

$$t=\frac{1}{\lambda_0}\lambda(T)dT. \tag{3}$$

Для металлов коэффициент температуропроводности $a=\frac{\lambda}{c\rho}$, поэтому уравнение (2) представим в виде:

$$\nabla^2 T-\frac{1}{a}\frac{\partial T}{\partial \tau}=-\frac{q}{\lambda_0}\delta_t(z)\delta(x)\delta(y-vt). \tag{4}$$

Выполним интегральное преобразование Фурье уравнения (4) по переменным x, y и преобразование Лапласа по времени τ [23]. В результате для трансформанты $\tilde{T}$ температуры T получим уравнение:

$$\frac{\partial^2\tilde{T}}{\partial z^2}-\gamma^2\tilde{T}=-\frac{q}{\lambda_0}\delta_t(z)\bar{\delta}(y-vt)\cdot\frac{1}{2\pi}, \tag{5}$$

где $\bar{\delta}(y-vt)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{0}^{+\infty}\delta(y-vt)e^{i\eta y-s\tau}dyd\tau$.

Решение уравнения (4), удовлетворяющее условию $\frac{dT}{dz}=0$ тепловой изоляции на граничной поверхности $z=0$, имеет вид:

$$\tilde{T} = Ae^{-\gamma z} + \frac{q}{\lambda_0}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\bar{\delta}\left(y - v\tau\right)\frac{e^{-\gamma|z|_t}}{2\gamma}, \quad (6)$$

где $A = \frac{q}{2\lambda_0\sqrt{2\pi\gamma}}\bar{\delta}\left(y - v\tau\right)$.

Переходим от трансформанты $\tilde{T}$ к оригиналу T, используя теорему о свертке для интегрального преобразования Фурье-Лапласа. В результате получим:

$$T = \frac{q}{8\pi\lambda_0}e^{\frac{-y_1 v}{2a}}\left[e^{\frac{vR}{2a}}erfc\left(\frac{R}{2\sqrt{a\tau}} + \frac{v\sqrt{\tau}}{2\sqrt{a}}\right) + e^{-\frac{vR}{2a}}erfc\left(\frac{R}{2\sqrt{a\tau}} - \frac{v\sqrt{\tau}}{2\sqrt{a}}\right)\right], \quad (7)$$

где через $erfc\,\varsigma$ обозначен интеграл, который связан с интегралом вероятности соотношением: $erfc\,\varsigma = 1 - erf\ \varsigma$. Кроме того, $y_1 = y - v\tau$, $R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

При квазистационарном тепловом режиме решение (7) примет вид:

$$T = \frac{q}{8\pi\lambda_0 R}e^{\frac{-y_1 v}{2a}}\left[e^{\frac{vR}{2a}}\cdot 0 - e^{-\frac{vR}{2a}}\cdot 2\right] = \frac{q}{4\pi\lambda_0 R}e^{\frac{-y_1 v}{2a}-\frac{vR}{2a}} = \frac{q}{4\pi\lambda_0 R}e^{-y_1\omega(y_1+R)},\ \omega = \frac{v}{2a}. \quad (8)$$

Рассмотрим случай, когда термоупругая среда является однородной и изотропной с постоянными теплофизическими характеристиками. Температура T в этом случае подчиняется дифференциальному уравнению:

$$a\nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (9)$$

Предположим, что система координат движется с постоянной скоростью относительно тела, и рассмотрим, как при этом изменится уравнение теплопроводности (9). Изменение температуры $\frac{\partial T}{\partial \tau}d\tau$ за интервал времени $d\tau$, которое наблюдается в подвижной системе координат, складывается из 2-х составляющих. Первая составляющая возникает из-за нестационарного поля температуры, как это происходит и в неподвижной системе координат, вторая – вследствие движения наблюдателя вместе с системой координат. За время $d\tau$ будет пройдено расстояние $d\bar{s} = \bar{v}d\tau$ и наблюдатель попадет в точку среды с другим значением температуры. Вторая составляющая имеет таким образом значение $d\bar{s}\cdot\nabla T = \bar{v}\cdot\nabla T d\tau$, где $\bar{v}$ – вектор скорости системы координат, ∇T – градиент температуры в неподвижной среде.

При выводе уравнения теплопроводности (9) составляется тепловой баланс в элементарном объеме среды. Этот баланс определяется только первой составляющей изменения температуры, поэтому в подвижной системе нужно вычесть вторую составляющую из наблюдаемого изменения температуры. Тогда уравнение теплопроводности (9) примет следующую форму:

$$a\nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial \tau} - \bar{v}\cdot\nabla T. \quad (10)$$

Уравнение (10) остается верным, когда система совершает не только поступательное, но и вращательное движение, определяемое вектором $\bar{\omega}$ угловой скорости. Тогда в уравнение (10) вместо $\bar{v}$ нужно подставить $\bar{v} = \bar{v}_0 + \bar{\omega}\times\bar{R}$, где $\bar{v}_0$ – скорость начала координат, $\bar{R}$ – радиус-вектор точки в подвижной системе.

Если в неподвижной системе $\frac{\partial T}{\partial \tau} = 0$, то температура *T* в неподвижной системе является стационарной, не зависящей от времени. При этом в подвижных координатах она будет зависящей от времени. Распределение температуры является квазистационарным в движущейся системе, если в ней температура *T* не будет зависеть от времени, т.е. если в уравнении (10) исчезает член $\frac{\partial T}{\partial \tau}$. Скорость $\overline{v}$ также не зависит от времени.

При квазистатическом рассмотрении задач по определению температурных напряжений динамические эффекты не принимаются во внимание. Соответствующие уравнения теории упругости не будут зависеть от движения системы координат и их можно использовать без изменения в подвижной системе координат.

Пусть на поверхности $x_3 = 0$ упругого полупространства $z \geq 0$ движется равномерно и прямолинейно по оси x_2 со скоростью $\overline{v}$ точечный источник постоянной мощности *q*. Поверхность полностью теплоизолирована, т.е. $\frac{dT}{dx_3} = 0$ при $x_3 = 0$. Полагаем, что начало координат движущейся вместе с источником систем находится в источнике, а ось x_2 совпадает с траекторией.

Если предположить, что процесс продолжается достаточно долго, т.е. что источник движется из положения $y = -\infty$, то для наблюдателя, находящегося в движущейся системе, распределение температуры и напряжений является стационарным. Следовательно, рассматриваемый процесс можно считать квазистационарным и представить следующим уравнением теплопроводности:

$$\nabla^2 T + 2\omega \frac{\partial T}{\partial x_2} = 0, \tag{11}$$

где $\omega = \frac{v}{2a}$.

Решение уравнения (11) имеет вид:

$$T = \frac{q}{4\pi\lambda} \frac{1}{R} e^{-\omega(x_2 + R)}, \; R = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}, \tag{12}$$

где *R* – расстояние до точки, в которой необходимо определить температуру.

2. Моделирование тепловых процессов при ПМО на основе решения обратных задач теплопроводности

Перспективным подходом исследования температурных полей при ПМО является метод, основанный на применении обратных задач теплопроводности [5, 6, 9, 10]. Для проведения таких исследований сначала проводится эксперимент по определению температуры либо плотности теплового потока как функции времени в точках, достаточно удаленных от приповерхностного слоя, при известных граничных условиях на всех поверхностях обрабатываемой детали (кроме той поверхности, которая подвергается воздействию плазменной дуги). Это устраняет трудности, связанные с неизбежным искажением температурных полей и необходимостью работы при высоких температурах. На основе решения обратной задачи теплопроводности восстанавливаются характеристики теплового нагружения (поле температур или плотность теплового потока) на поверхности обрабатываемой детали. Затем на основе решения прямой задачи теплопроводности находится температурное поле в приповерхностном слое. Следует отметить, что некоторые методики решения обратной задачи теплопроводности позволяют уже на этом этапе определить температурное поле в приповерхностном слое. Тогда в качестве истинного температурного поля можно принять поле, получающееся усреднением температурных

полей, получаемых при решении обратной задачи теплопроводности и последующего решения прямой задачи. Вопросы точности восстановления характеристик теплового воздействия при различных подходах к решению обратных задач недостаточно изучены. В основном указанная точность устанавливается эмпирически в модельных экспериментах следующим образом. Сначала решается прямая задача теплопроводности для некоторой модели теплового нагружения на поверхности тела при известных граничных условиях на остальных поверхностях. Получающиеся значения температуры как функции времени в некотором числе внутренних точек или точек, лежащих на поверхностях, не подверженных температурному воздействию, являются исходными для решения обратной задачи, решив которую, восстанавливают условия теплового воздействия на поверхности и сравнивают с заданным в модели. Сравнение позволяет выяснить точность восстановления.

Рассмотрим задачу определения температурного поля в приповерхностном слое пластины с размерами *a*, *b, c*, нагреваемой в плоскости $y = b$ плазмотроном, движущимся со скоростью *v* вдоль оси *x* (рисунок 1). Такая задача возникает, например, при оптимизации процесса строгания с предварительным плазменным подогревом. При достаточно больших скоростях движения плазмотрона, имеющих место в реальных условиях, с достаточной степенью точности можно пренебречь распространением тепла в направлении оси *Ox.*

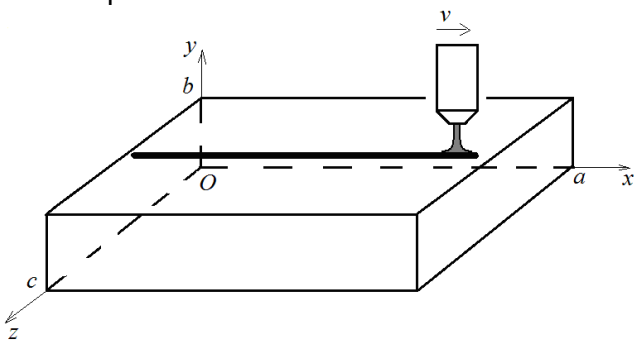


Рисунок 1 – Схема теплового нагружения пластины плазмотроном

Полагая, что нижняя поверхность адиабатически изолирована и что при экспериментальных исследованиях определяется температура на грани $y = 0$, получаем двухмерную нестационарную обратную задачу теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right),\ 0 < y < b,\ 0 < z < c,\ 0 < \tau \le \tau_m,\ T\left(x, y, z, 0\right) = \varepsilon\left(x, y, z\right), \quad (13)$$

$$\frac{\partial T\left(x, y, 0, \tau\right)}{\partial z} = \frac{\partial T\left(x, y, c, \tau\right)}{\partial z} = \frac{\partial T\left(x, 0, z, \tau\right)}{\partial y} = 0,\ T\left(x, 0, z, \tau\right) = f\left(x, z, \tau\right), \quad (14)$$

где $\varepsilon,\ f$ – известные функции.

Необходимо найти функцию: $q\left(x, z, \tau\right) = -\lambda \dfrac{\partial T\left(x, b, z, \tau\right)}{\partial y}$.

Таким образом, для определения плотности теплового потока проводятся экспериментальные исследования по определению поля температур на адиабатически изолированной нижней грани пластины при движении плазмотрона вдоль верхней грани. Если при этом использовать пластину с большими размерами *b* и *c*, то отпадает необходимость адиабатической изоляции боковых граней. В соответствии с [5], одним из перспективных направлений в решении обратных задач является использование экстремальных постановок с привлечением градиентных методов минимизации функционала невязки. На их основе достаточно просто строятся регуляризующие алгоритмы решения некорректно поставленных задач [6]. Кроме того, как показано в [7], при использовании методов скоростного спуска и сопряженных градиентов не

требуется задание близкого начального приближения, ибо они устойчивы к ошибкам аппроксимации, округления и сглаживания.

Рассмотрим обратную задачу теплопроводности (13) как задачу отыскания функции $\Phi(x,z,\tau)=-\dfrac{q(x,z,\tau)}{\lambda}$, минимизирующей функционал $I(\Phi)=\int\limits_0^{\tau_m} d\tau \int\limits_0^{c}\left(T(0,z,\tau)-f(z,\tau)\right)^2 dz$ при краевых условиях (14). Градиент функционала может быть получен при рассмотрении сопряженной задачи:

$$\frac{\partial\psi}{\partial\tau}=-a\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right),\ 0<y<b,\ 0<z<c,\ 0<\tau\le\tau_m,\ \psi(y,z,\tau_m)=0, \qquad (15)$$

$$\frac{\partial\psi(y,0,\tau)}{\partial z}=\frac{\partial\psi(y,c,\tau)}{\partial z}=\frac{\partial\psi(b,z,\tau)}{\partial y}=0,$$

$$\frac{\partial\psi(0,z,\tau)}{\partial y}=2\cdot\left[T(0,z,\tau)-f(z,\tau)\right].$$

Минимизацию функционала производим с помощью метода сопряженных градиентов [8]. Построим итерационную последовательность вида $P^{k+1}(z,\tau)=P^k(z,\tau)-\beta_k\xi^k(z,\tau)$, где $\xi^k(z,\tau)$ – функции, определяющие направление спуска, β_k – коэффициенты, определяющие глубину спуска при переходе к следующему приближению, находятся из условия $\dfrac{\partial J\left[P^{k+1}(z,\tau)\right]}{\partial\beta}=0$ и определяются выражением:

$$\beta_k=\frac{\int\limits_0^{\tau_m} d\tau\int\limits_0^{c}\left(T(0,z,\tau)-f(z,\tau)\right)\Delta T\left(\xi(z,\tau),z,\tau\right)dz}{\int\limits_0^{\tau_m} d\tau\int\limits_0^{c}\left(\Delta T\left(\xi(z,\tau),z,\tau\right)\right)^2 dz}, \qquad (16)$$

где приращение температуры $\Delta T\left(\xi(z,\tau),z,\tau\right)$ определяется из решения следующей краевой задачи:

$$\frac{\partial\Delta T}{\partial\tau}=a\left(\frac{\partial^2\Delta T}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Delta T}{\partial z^2}\right),\ 0<y<b,\ 0<z<c,\ 0<\tau\le\tau_m,\ \Delta T(y,z,0)=0, \qquad (17)$$

$$\frac{\partial\Delta T(y,0,\tau)}{\partial z}=\frac{\partial\Delta T(y,c,\tau)}{\partial z}=\frac{\partial\Delta T(0,z,\tau)}{\partial y}=0,\quad \frac{\partial\Delta T(b,z,\tau)}{\partial y}=\Delta P(z,\tau).$$

Зависимость $q(x,z,\tau)$ представляется в виде:

$$q(x,z,\tau)=q(x_0+v\Delta\tau,z,\tau+\Delta\tau). \qquad (18)$$

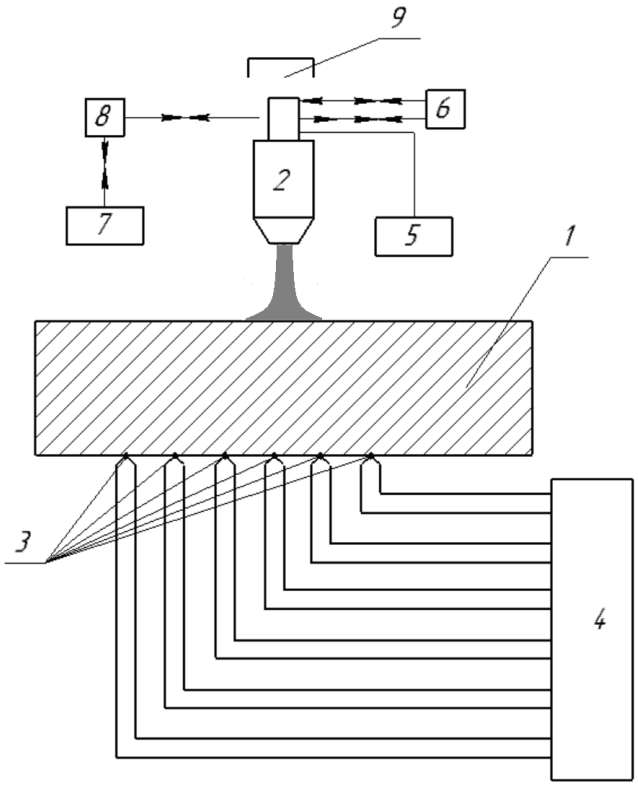
Полученные результаты для каждого значения *z* аппроксимировались при помощи суммы двух нормальных распределений, одно из которых приближенно описывает тепловой поток от струи, второе – тепловой поток от дуги, пространственные размеры которой меньше, т.е. поверхностная плотность теплового потока гораздо выше:

$$q(x,\tau) = q_{струи} + q_{дуги} = \frac{q_{O_1}}{\sigma_1\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_1^2}} + \frac{q_{O_2}}{\sigma_2\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_2^2}}. \quad (19)$$

Найденные значения $q(x,z,\tau)$ являются исходными данными для решения прямой краевой задачи по определению полей температур в пластине при реальных условиях наличия теплообмена на боковых и нижней гранях. Если пренебречь краевыми эффектами, возникающими при прохождении плазмотрона вблизи боковых граней, то граничные условия теплообмена на боковых и нижней гранях в реальных условиях обработки детали могут быть поставлены либо в форме, учитывающей теплообмен по закону Ньютона [11], либо в форме задания их температуры в зависимости от условий закрепления детали.

Эксперименты по измерению полей температур проводились на прямоугольных пластинах с размерами 95×65×5 мм. На рисунке 2 показана схема установки.

На нижней грани обрабатываемой пластины 1 заделаны термопары 2, от которых сигнал поступает на измерительный прибор 4. Вдоль верхней грани пластины в горизонтальном направлении перемещается плазмотрон 2, снабженный механизмом перемещения, имеющим две степени свободы. Энергопитание плазмотрона осуществляется от источника постоянного тока 5, который позволяет менять ток плазменной дуги от *50* до *350 А.* Плазмообразующий газ подается из компрессора 7, а его расход контролируется расходомером 8. Для защиты основных узлов плазмотрона от перегрева к нему подведена система охлаждения 6. Удаление пыли, паров, аэрозолей и других вредных веществ осуществляется вытяжной системой вентиляции 9. Управление перемещением плазмотрона во время его работы осуществляется дистанционно.



1 – сечение пластины, 2 – плазмотрон, 3 – температурные датчики (термопары),
4 – измерительный прибор, 5 – источник электропитания плазмотрона,
6 – система охлаждения плазмотрона,
7 – воздушный компрессор, 8 – расходомер, 9 – система вентиляции
Рисунок 2 – Схема установки для измерения температурных полей в пластине

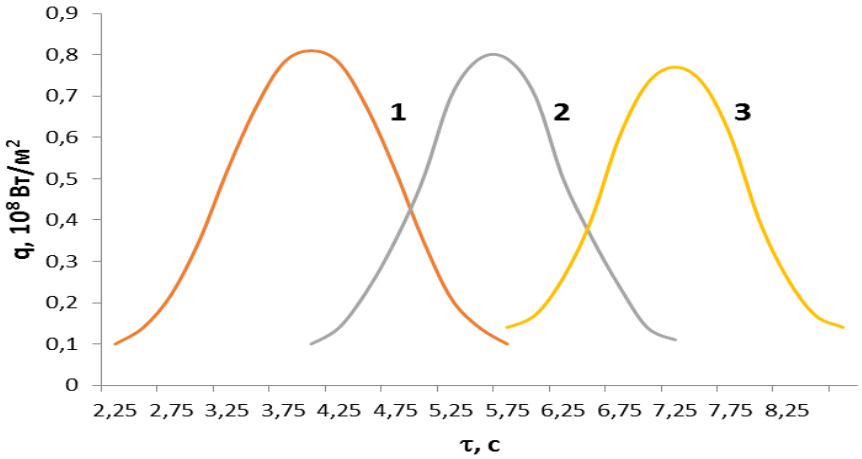
Следует отметить, что изложенный подход может быть распространен на другие условия проведения исследований, например, на случай другой геометрии

обрабатываемой детали или на исследования по известной плотности теплового потока на нижней грани.

Для исследований использовались значения коэффициентов теплопроводности λ и теплоемкости c в зависимости от температуры согласно [24, 25].

С помощью описанной выше методики была проведена серия экспериментов по определению полей температур на нижней грани пластины с целью восстановления методами обратных задач теплообмена температурных полей на верхней поверхности и дальнейшего расчета температурного поля в приповерхностном слое пластины. В качестве основных параметров и диапазонов их варьирования были приняты: ток дуги *I=50–300 А,* расход плазмообразующего газа *G=1,0–3,5 м^3/ч,* диаметр канала сопла *d=4–6 мм,* расстояние между срезом сопла и поверхностью детали *H=30–90 мм,* скорость движения плазменной дуги *v=5–40 мм/с*, напряжение дуги не менялось и принималось равным *U=100 В.*

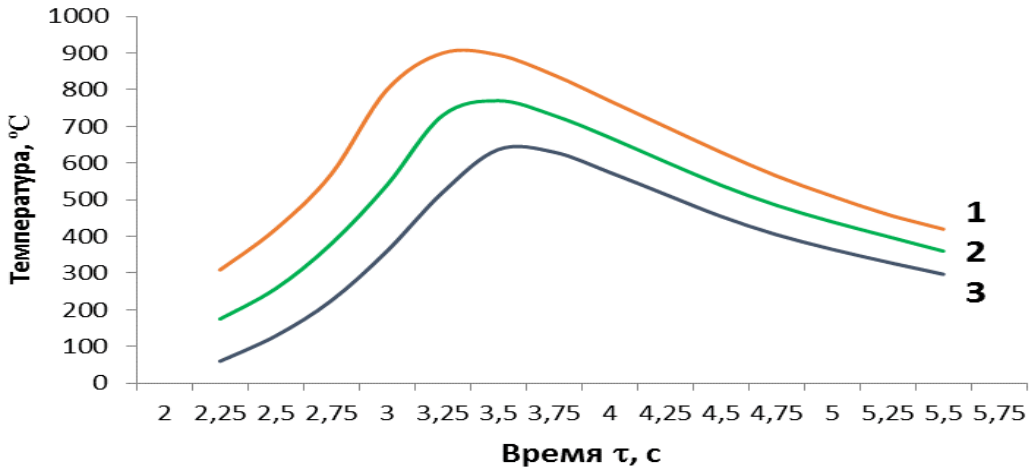
Температура нагрева измерялась одновременно в нескольких точках поверхности пластины термопарами, расположенными вдоль осевой линии перемещения плазменной дуги и на различных расстояниях перпендикулярно к осевой линии. Схема расположения термопар приведена на рисунке 2. Полученные данные были обработаны и использованы для определения оптимальных режимов нагрева. По результатам вычислений получены распределения температуры в приповерхностном слое. На рисунках 3, 4 приведены типичные результаты исследований температурного поля и теплового потока от времени.



I=90 А, U=110 В, z=0,08 м

1 – x=0,1 м, 2 – x=0,15 м, 3 – x=0,2 м

Рисунок 3 – Результаты расчета функции $q(x,z,\tau)$ при скорости движения плазменной дуги *v=30 мм/с*



v=30 мм/с, I=90 А, U=110 В, z=0,08 м, x=0,1 м

1 – на глубине *0,1 мм*, 2 – на глубине *0,2 мм*, 3 – на глубине *0,3 мм*

Рисунок 4 – Расчетные зависимости температуры в приповерхностном слое стального образца от времени

3. Механико-математическая модель задачи неоднородной термоупругости в перемещениях

При малых деформациях любой сплошной среды справедливы уравнения движения:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial \tau^2} - \rho F_i; \tag{20}$$

а также формулы Коши:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right); \tag{21}$$

и условия совместности деформаций:

$$e_{ijl} e_{\rho mn} \frac{\partial^2 \varepsilon_{lm}}{\partial x_j \partial x_n} = 0, \tag{22}$$

где σ_{ij} – симметричный тензор напряжений, ε_{ij} – тензор деформаций, u_i – вектор перемещений, F – вектор плотности массовых сил, e_{ijl} – символы Леви-Чивиты.

Рассмотрим квазистатическую задачу термоупругости, когда в уравнениях упругости (20)–(22) не учитываются инерционные члены, а уравнение теплопроводности имеет вид:

$$div\left(\lambda grad T\right) - \rho c \frac{\partial T}{\partial \tau} = q\left(x, \tau\right). \tag{23}$$

В начальный момент времени задается температура на граничной поверхности: $T\left(x, 0\right) = T_0$.

Передачу тепла в процессе нагрева в окружающую среду ввиду довольно малых отрезков времени протекания процессов учитывать не будем. Поэтому на граничной поверхности $\sum$ при любом τ задается условие:

$$\frac{dT\left(x, \tau\right)}{dn} = 0, \; x \in \Sigma. \tag{24}$$

Таким образом, все тепло, которое выделяется источниками, остается внутри области и температура области вследствие этого в целом возрастает. В такой постановке задача теплопроводности решается отдельно и в результате ее решения определяется температурное поле $T\left(x, \tau\right)$. Остальные уравнения упругости в квазистатической постановке при отсутствии массовых сил F_i принимают вид:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0; \quad \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right); \quad \sigma_{ij} = C_{ijkl}\left(x\right)\varepsilon_{kl} + C'_{ij} T; \tag{25}$$

где $T\left(x, \tau\right)$ – рассматривается как известная функция.

Для отыскания перемещений u_i и напряжений σ_{ij} на границе области Σ задаются нулевые усилия в любой момент времени:

$$\sigma_{ij} n_j\left(x, t\right) = 0, \; x \in \sum, \tag{26}$$

где n_j – компонента орта внешней нормали к $\sum$.

После решения уравнений (25) будут определены перемещения u_i, а напряжения σ_{ij} находятся из формул закона Дюгамеля-Неймана [26].

Поскольку температура T зависит от времени, решения уравнений термоупругости также будут изменяться во времени. Чтобы не учитывать аналитически эту функциональную зависимость, будем решать задачу для уравнений (25) многократно. Положим сначала, что время $\tau = \tau_0$ и определим для этого момента температуру $T\left(x, \tau_0\right)$. Затем решается упругая задача, к которой сводится термоупругая задача, как стационарная. На втором этапе задаем $\tau = \tau_0 + \Delta\tau$ и повторяем решение в указанном выше порядке. Таким образом осуществляются шаги по времени и в результате решение оказывается функцией дискретного аргумента τ.

Из уравнений (25) исключим деформации ε_{ij} и напряжения σ_{ij}. Тогда получим следующие дифференциальные уравнения в перемещениях:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left(C_{ijkl}\left(x, \tau_0\right)\frac{\partial u_k}{\partial x_l}\right) + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(C'_{ij}T\right) = 0. \tag{27}$$

Уравнения (27) можно представить в следующем виде:

$$C_{ijkl}\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} + \frac{\partial C_{ijkl}}{\partial x_j}\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(C'_{ij}T\right) = 0. \tag{28}$$

В случае изотропного непрерывно-неоднородного тела, когда параметры упругости $\lambda\left(x,t\right)$, $\mu\left(x,t\right)$ и теплофизическая постоянная γ зависят от положения точки x и температуры $T\left(\tau_0\right)$, уравнения (28) принимают вид:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left[\lambda\left(x,\tau_0\right)\frac{\partial u_k}{\partial x_k}\delta_{ij} + \mu\left(x,\tau_0\right)\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) - \gamma\left(x,\tau_0\right)T\left(\tau_0\right)\delta_{ij}\right] = 0, \tag{29}$$

или:

$$\left(\lambda+\mu\right)\frac{\partial\theta}{\partial x_i} + \mu\nabla^2 u_i - \gamma\frac{\partial T}{\partial x_i} + \theta\frac{\partial\lambda}{\partial x_i} - T\frac{\partial\lambda}{\partial x_i} + \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)\frac{\partial\mu}{\partial x_j} = 0, \tag{30}$$

где $\theta = \dfrac{\partial u_k}{\partial x_k}$, $\nabla^2 = \dfrac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_k}$.

Граничные условия в перемещениях:

$$\left(\delta_{ij}\lambda\varepsilon_{kk} + 2\mu\varepsilon_{ij}\right)n_j = \gamma T n_i. \tag{31}$$

Если λ, μ, γ – постоянные, то из уравнений (30) получаются уравнения классической стационарной термоупругости:

$$\left(\mu+\lambda\right)\frac{\partial\theta}{\partial x_i} + \mu\nabla^2 u_i - \gamma\frac{\partial T}{\partial x_i} = 0. \tag{32}$$

Постановка в перемещениях квазистатической задачи неоднородной термоупругости в изотермической среде состоит в том, чтобы при граничных условиях (4), фиксированном времени τ_0 и известной функции $T\left(\tau_0\right)$ найти решение u_i уравнений (25) и вычислить затем напряжения σ_{ij}. Функции λ, μ, γ при этом считаются заданными и зависящими от координат точки x и параметра времени τ_0. Поставленная задача является линейной, но полученные дифференциальные уравнения имеют переменные коэффициенты.

4. Решение задачи неоднородной термоупругости при высоких температурах

Рассмотрим, как влияет высокая температура, создаваемая движущимся источником, на напряжения, возникающие от нагрева. При этом необходимо учесть, что параметры упругости $\lambda(T)$, $\mu(T)$ зависят от температуры, которая в свою очередь зависит от координат x_i. Поскольку процесс нагрева полупространства рассматривается в системе координат, которая движется вместе с источником, все заданные и искомые функции от времени не зависят. Теплофизический параметр $\gamma(T)$ также считаем зависящим от температуры.

Дифференциальные уравнения термоупругости такой непрерывно неоднородной среды рассмотрим в виде (29), если рассматривать задачу в перемещениях без учета массовых сил:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\lambda\theta)+\frac{\partial}{\partial x_j}\mu\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)-\frac{\partial}{\partial x_j}(\gamma T)=0,\quad i,j=1,2,3. \tag{33}$$

Выполняя дифференцирование (33), получим:

$$\mu\nabla^2 u_i+(\lambda+\mu)\frac{\partial\theta}{\partial x_i}=\gamma\frac{\partial T}{\partial x_i}+\frac{\partial\gamma}{\partial x_i}T-\frac{\partial\lambda}{\partial x_i}\theta-\frac{\partial\mu}{\partial x_i}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right), \tag{34}$$

где $\theta=\frac{\partial u_k}{\partial x_k}$, $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x_k\partial x_k}$, $\gamma=(2\mu+3\lambda)\alpha=\frac{\alpha E}{1-2\nu}$.

Рассмотрим квазистатическую задачу термоупругости для полупространства $x_3\geq 0$, граничная поверхность которого совпадает с плоскостью координат x_1x_2O. По оси x_2 с постоянной скоростью $\overline{v}$ движется источник тепла мощностью q. Считаем, что усилия на границе полупространства равны нулю. Требуется вычислить напряжения σ_{ij}, возникающие от нагрева в полупространстве и на его границе. Температуру в дифференциальных уравнениях (34) считаем известной функцией, т.е. решением краевой задачи теплопроводности. Если принимать коэффициент температуропроводности a постоянным, а также не учитывать отдачу тепла окружающей среде на граничной поверхности, то в подвижных координатах имеем температурное поле (12):

$$T=\frac{q}{4\pi\lambda}\frac{1}{R}e^{-\frac{v}{2a}(x_2+R)},\ R^2=x_1^2+x_2^2+x_3^2. \tag{35}$$

Решаем систему уравнений (34) для определения неизвестных перемещений u_i, по которым будут определены напряжения σ_{ij}, причем на граничной поверхности $x_3=0$ усилия должны быть равны нулю:

$$\sigma_{33}(x_1,x_2,0)=0,\ \sigma_{13}(x_1,x_2,0)=0,\ \sigma_{23}(x_1,x_2,0)=0. \tag{36}$$

Функции $\lambda(T)$, $\mu(T)$, $\gamma(T)$, где T представлено выражением (35), считаем заданными. Коэффициент Пуассона ν и коэффициент линейного расширения α принимаем не зависящим от температуры T:

$$\nu=const\neq\frac{1}{2},\quad \alpha=const. \tag{37}$$

Для удобства представим параметры $\lambda(T)$, $\mu(T)$, $\gamma(T)$ через $E(T)$:

$$\lambda = \frac{\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} E(T), \quad \mu = \frac{1}{2(1+\nu)} E(T), \quad \gamma = \frac{\alpha}{1-2\nu} E(T). \tag{38}$$

Подставим значения (38) в дифференциальное уравнение (34), разделив предварительно все члены на μ. Получим следующее уравнение:

$$\nabla^2 u_i + \frac{1}{1-2\nu}\frac{\partial \theta}{\partial x_i} = \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu}\alpha\frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{2\alpha(1+\nu)}{1-2\nu}\frac{T}{E}\frac{\partial E}{\partial x_i} - \\ -\frac{2\nu}{1-2\nu}\frac{\theta}{E}\frac{\partial E}{\partial x_i} - \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)\frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial x_j}. \tag{39}$$

Уравнение (39) отличается от аналогичного уравнения для однородной среды добавочным слагаемым в правой части, которое можно трактовать как фиктивные массовые силы K_i^{Φ}:

$$K_i^{\Phi} = \frac{\alpha}{1-2\nu} T\frac{\partial E}{\partial x_i} - \frac{\nu\theta}{(1+\nu)(1-2\nu)}\frac{\partial E}{\partial x_i} - 2(1+\nu)\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)\frac{\partial E}{\partial x_j}. \tag{40}$$

С помощью метода возмущений В. А. Ломакина [27] введем в правой части уравнения (39) малый параметр и будем решать эти уравнения последовательными приближениями. В таком случае на каждом этапе итераций введение массовых сил K_i^{Φ} облегчает вычисление путем использования решения Миндлина [28] для случая сосредоточенной силы, действующей в произвольной внутренней точке полупространства. Поэтому рассмотрим правую часть уравнения (39) и представим производную $\frac{\partial E}{\partial x_i}$ как производную сложной функции:

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = \frac{\partial E}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x_i}. \tag{41}$$

Зависимость модуля упругости E от температуры в определенных интервалах можно представить линейной функцией: $E = AT + B$. Тогда: $\frac{\partial E}{\partial T} = A = const$. Другой сомножитель $\frac{\partial T}{\partial x_i}$ вычисляется непосредственным дифференцированием:

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = \frac{q}{4\pi\lambda R} e^{-\frac{\nu}{2a}(x_2+R)}\left[\frac{\beta_i}{R} + \frac{\nu}{2a}(1-\beta_i)\right], \beta_i = \frac{x_i}{R}, i = 1,2,3, \tag{42}$$

$$\psi_i = \frac{\partial E}{\partial x_i} = \frac{qA}{4\pi\lambda R} e^{-\frac{\nu}{2a}(x_2+R)}\left[\frac{\beta_i}{R} + \frac{\nu}{2a}(1-\beta_i)\right]. \tag{43}$$

Элементы вектора ψ_i вычисляются лишь в той области полупространства, в которой модуль E является переменным, т.е. где $A \neq 0$. Это имеет место в наиболее нагретой зоне, близкой к источнику. На каждом этапе расчета нужно выявлять границу этой зоны, в которой будут действовать фиктивные массовые силы K_i^{Φ}. Отметим, что множитель $\frac{1}{E}$ представляет малый параметр $\varepsilon = \frac{1}{E(T)}$. Тогда уравнение (39) примет вид:

$$\nabla^2 u_i + \frac{1}{1-2\nu}\frac{\partial \theta}{\partial x_i} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu}\alpha\frac{\partial T}{\partial x_i} = \varepsilon R_i\left(x_1, x_2, x_3\right), \tag{44}$$

где

$$R_i\left(x_1, x_2, x_3\right) = \frac{2\alpha(1+\nu)T - 2\nu\theta}{1-2\nu}\psi_i - \psi_j\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right). \tag{45}$$

Будем строить решение уравнения (44) краевой задачи термоупругости неоднородной среды по методу возмущений В. А. Ломакина. Согласно методу возмущений, решение разыскивается в виде степенного ряда по степеням параметра ε, причем коэффициенты ряда являются векторными функциями, представляющими последовательные приближения к искомому решению задачи:

$$u_i = u_i^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty}\varepsilon^k u_i^{(k)}. \tag{46}$$

Поскольку параметр ε мал, можно в разложении (46) воспользоваться лишь первыми двумя членами:

$$u_i = u_i^{(0)} + \varepsilon u_i^{(1)}. \tag{47}$$

Подставим (26) в (20) и приравняем между собой выражения при одинаковых степенях параметра ε. В результате получим дифференциальное уравнение для начального приближения $u_i^{(0)}$:

$$\nabla^2 u_i^{(0)} + \frac{1}{1-2\nu}\frac{\partial \theta^{(0)}}{\partial x_i} = \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu}\alpha\frac{\partial T}{\partial x_i}. \tag{48}$$

Для первого приближения получим следующее дифференциальное уравнение:

$$\nabla^2 u_i^{(1)} + \frac{1}{1-2\nu}\frac{\partial \theta^{(1)}}{\partial x_i} = \varepsilon R_i^{(1)}, \tag{49}$$

где правая часть выражена через известные перемещения $u_i^{(0)}$:

$$R_i^{(1)} = \frac{2\alpha(1+\nu)T - 2\nu\theta^{(0)}}{1-2\nu}\psi_i - \psi_j\left(\frac{\partial u_i^{(0)}}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j^{(0)}}{\partial x_i}\right). \tag{50}$$

Массовая нагрузка εR_i распределена в ограниченной области вблизи движущегося источника и она определяется численно. Тогда решение поставленной краевой задачи для уравнения (49) можно представить в виде суммы 2-х решений: $\sigma_{ij}^{(1)} = \bar{\sigma}_{ij} + \sigma_{ij}^{*}$, где σ_{ij}^{*} – общее решение уравнения (49) с правой частью. На границе области напряжения будут принимать некоторые ненулевые значения:

$$\bar{\sigma}_{33}\left(x_1, x_2, 0\right) = f_3,\ \bar{\sigma}_{13}\left(x_1, x_2, 0\right) = f_1,\ \bar{\sigma}_{23}\left(x_1, x_2, 0\right) = f_2. \tag{51}$$

Решение $\bar{\sigma}_{ij}$ соответствует уравнению (49) без правой части. Для построения частного решения $\bar{\sigma}_{ij}$ уравнения (49) с правой частью εR_i будем использовать суперпозицию решений Кельвина для полного пространства, в котором по оси x_j действует единичная нагрузка:

$$u_{ij}^{e\partial} = \frac{1}{16\pi\mu(1-\nu)r}\left[(3-4\nu)\delta_{ij} + \beta_i\beta_j\right]. \tag{52}$$

В результате суперпозиции таких решений получим:

$$\bar{u}_i = \int_D u_{ij}^{e\partial} \varepsilon R_j dx, \tag{53}$$

где dx – элемент объема.

Напряжения $\bar{\sigma}_{ij}$ и усилия $\bar{p}_i$ на любой площадке получаются путем дифференцирования (53) под знаком интеграла и дальнейшей подстановке в формулу закона Гука в соответствии с [26].

Представленная схема решения удобна для численной реализации по методу граничных интегральных уравнений теории потенциала и пригодна для области произвольной формы, ограниченной гладкой поверхностью.

При рассмотрении задачи для полупространства при заданных краевых условиях (равенство нулю усилий на границе) известен тензор Грина, который обычно называют решением Миндлина [26, 28]. Решение Миндлина $G_{ij}\left(x, y\right)$ представляет собой перемещение точки x по оси x_i, вызванное единичной силой, приложенной в произвольной точке y полупространства по направлению оси x_j. При этом усилия на поверхности полупространства, которые соответствуют перемещениям $G_{ij}\left(x, y\right)$. равны нулю. Применяя суперпозицию решений Миндлина, получим сразу первое приближение $u_i^{(1)}$ – решение уравнения (49):

$$u_i^{(1)}\left(x\right) = \int_D G_{ij}\left(x, y\right) \varepsilon\left(y\right) R_j\left(y\right) dy. \tag{54}$$

Полученное решение считается упругим. Однако деформации могут превзойти предел упругости, поэтому рассмотрим упругопластическую задачу.

5. Механико-математическая модель упругопластической задачи

Температура и температурные напряжения при нагреве движущимся источником тепла принимают весьма большие значения ввиду того, что мощность источника составляет десятки киловатт. Предел текучести σ_T материала и параметры упругости λ и μ при высокотемпературном нагреве значительно уменьшаются, что создает условия для появления остаточных деформаций. Кроме того, вблизи источника тепла появляется зона пластичности. С другой стороны, необходимо обеспечить отсутствие остаточных деформаций после механической обработки, а они могут появиться только в результате пластичности. Если обрабатываемый инструмент снимает зону пластичности, то остаточных деформаций после обработки не будет. Поэтому важно определить размеры зоны пластических деформаций и выбрать затем параметры плазменной обработки таким образом, чтобы зона пластичности снималась обрабатываемым инструментом. Если зона пластичности будет меньше снимаемой зоны, то увеличивается усилие резания и уменьшается скорость резания, а остаточные напряжения после механической обработки отсутствуют. Если же зона пластичности больше зоны стружки, то в обработанной детали после остывания могут появиться остаточные напряжения, причем у поверхности они будут наибольшими и растягивающими, а это будет способствовать появлению усталостных трещин. Поэтому необходимо установить такие режимы обработки, при которых не возникают остаточные напряжения, т.е. при которых зона появления пластических деформаций срезается инструментом.

Для упрощения решения упругопластической задачи примем предел текучести σ_T и всю обобщенную диаграмму деформирования, т.е. функцию $\Phi\left(\varepsilon_u\right)$, не зависящей от температуры T. Эту функцию можно получить опытным путем при той усредненной температуре T_C, которая будет в зоне механической обработки.

Алгоритм решения упругопластической задачи построен на основе метода переменных параметров упругости И. А. Биргера, являющегося развитием метода

упругих решений А. А. Ильюшина [29]. Будем рассматривать процесс нагрева полупространства как простое нагружение, принимая деформации достаточно малыми. Физический закон упругопластических деформаций Ильюшина представляет шаровую часть тензора напряжений как линейно зависящую от удельного изменения объема V, в то время как девиатор напряжений нелинейно зависит от девиатора деформаций:

$$\sigma = \frac{\sigma_{kk}}{3} = K\left(V - \alpha T\right),\ K = \frac{E}{3\left(1-2\nu\right)},$$

$$\sigma_{ij} - \sigma\delta_{ij} = \frac{2}{3}\frac{\sigma_u}{\varepsilon_u}\left(\varepsilon_{ij} - \frac{V}{3}\delta_{ij}\right),\ \sigma_u = \Phi\left(\varepsilon_u\right), \qquad (55)$$

где σ_u, ε_u – интенсивность напряжений и деформаций соответственно, $\Phi\left(\varepsilon_u\right)$ – функция упрочнения материала.

При упругопластических деформациях параметры $\bar{\lambda}, \bar{\mu}$ являются переменными, зависящими от интенсивности деформаций:

$$\bar{\lambda} = K - \frac{2}{3}\psi\left(\varepsilon_u, T_C\right),\ \bar{\mu} = \psi\left(\varepsilon_u, T_C\right),\ \gamma = 3K,\ \psi\left(\varepsilon_u, T_C\right) = \frac{\Phi\left(\varepsilon_u, T_C\right)}{3\varepsilon_u}. \qquad (56)$$

При введении таких переменных параметров физический закон упругопластичности (55) записывается в единой форме по аналогии с законом Гука:

$$\sigma_{ij} = \delta_{ij}\left(\bar{\lambda}V - \gamma T\right) + 2\bar{\mu}\varepsilon_{ij}. \qquad (57)$$

Метод упругих решений Ильюшина, или метод последовательных приближений, заключается в последовательном многократном решении упругой краевой задачи для неоднородного материала, т.к. параметры $\bar{\lambda}, \bar{\mu}$ зависят от координат точки x и от степени деформации среды ε_u в предыдущем упругом решении. Параметр K будет зависеть от температуры T, а параметр ψ будет всюду постоянным (упругим), кроме зоны пластичности, в которой он будет зависеть от средней температуры T_C.

При решении задачи на n-м приближении, когда задача решается в n-й раз как неоднородно-упругая по рассмотренной выше методике, напряжения σ_{ij} и деформации δ_{ij} связаны соотношением такого же вида, как и (57):

$$\sigma_{ij}^{(n)} = \delta_{ij}\left(\bar{\lambda}^{(n-1)}V^{(n)} - \gamma T\right) + 2\bar{\mu}^{(n-1)}\varepsilon_{ij}^{(n)}, \qquad (58)$$

где

$$\bar{\lambda}^{(n-1)} = \bar{\lambda}\left(\varepsilon^{(n-1)}, T\right) = K\left(T\right) - \frac{2}{3}\psi\left(\varepsilon_u^{(n-1)}, T_C\right),$$

$$\bar{\mu}^{(n-1)} = \bar{\mu}\left(\varepsilon^{(n-1)}, T\right) = \psi\left(\varepsilon_u^{(n-1)}, T_C\right), \quad n \geq 2,$$

$$\bar{\lambda}^{(0)} = K\left(T\right) - \frac{2}{3}G, \quad \bar{\mu}^{(0)} = G, \quad \gamma^{(0)} = K\left(T\right),$$

$G\left(T\right)$ – модуль сдвига материала на упругом участке диаграммы растяжения при переменной температуре T.

Для получения первого приближения решаем задачу для однородного идеально термоупругого полупространства, т.е. при постоянных λ, μ, в результате чего находятся деформации $\varepsilon_{ij}^{(0)}, \varepsilon_u^{(0)}$. Затем находятся переменные параметры

упругопластичности $\bar{\lambda}^{(0)}, \bar{\mu}^{(0)}$, которые зависят от $\varepsilon_{ij}^{(0)}, \varepsilon_u^{(0)}$ только в зоне пластичности при T_C, а в других точках они зависят только от поля температур T. В зоне пластичности нужно знать определяемые из экспериментов значения градиента $\frac{\partial \psi}{\partial x_i}$ параметра ψ. Затем получаем неоднородное упругое решение первого приближения при полученных параметрах $\bar{\lambda}^{(0)}$ и $\bar{\mu}^{(0)}$, т.е. решаем дифференциальное уравнение, аналогичное п. 4:

$$\mu \nabla^2 u_i^{(1)} + (\lambda + \mu) \frac{\partial V^{(1)}}{\partial x_i} = \gamma \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{\partial \gamma^{(0)}}{\partial x_i} T - V^{(0)} \frac{\partial \lambda^{(0)}}{\partial x_i} - \frac{\partial \mu^{(0)}}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u_i^{(0)}}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j^{(0)}}{\partial x_i} \right). \quad (59)$$

Затем вычисляются переменные параметры $\bar{\lambda}^{(1)}$, $\bar{\mu}^{(1)}$ второго приближения и решается задача на втором приближении в том же порядке, как и на первом. Последовательные приближения прекращаются при близком совпадении двух смежных упругих решений.

В результате решения упругопластической задачи находится зона пластичности материала, которую должен снимать инструмент.

Заключение

Для определения оптимальных режимов процесса ПМО разработана методика решения задачи нестационарной теплопроводности. Создан и реализован алгоритм определения температурного поля на поверхности и в приповерхностной зоне образцов при ПМО, основанный на решении обратной задачи теплопроводности и использующий результаты модельных экспериментов.

Для построения математической модели термоупругой задачи используется физический закон малых упругопластических деформаций А. А. Ильюшина, а также его метод упругих решений. С использованием метода переменных параметров упругости И. А. Биргера создана механико-математическая модель и алгоритм решения краевой задачи нелинейной неоднородной термоупругопластичности. Определение параметров напряженно-деформированного состояния тела в зоне воздействия локального источника нагрева, необходимое для выявления зон, опасных для трещинообразования, осуществляется в соответствии с разработанным алгоритмом.

Установлено, что возникающие в приповерхностном слое нагреваемого материала напряжения могут оказывать влияние на характер стружкообразования и на склонность к трещинообразованию в зоне резания, что приводит к эффекту, сравнимому с опережающим пластическим деформированием [14, 15]. Резкий плазменный нагрев хрупких материалов может вызвать образование трещин, поэтому в некоторых случаях необходимо уменьшить мощность плазменной дуги или повысить диаметр сопла плазмотрона и увеличить скорость термообработки.

Проведенные исследования позволят установить оптимальное расстояние от плазмотрона до резца, зависящее от режимов механической обработки, материала обрабатываемой детали и состояния поверхности, других факторов. Данные распределения температурных полей и НДС необходимы для оценки напряженно-деформированного состояния тел при воздействии плазменной дуги с целью выявления зон трещинообразования и могут быть использованы при разработке новых, наиболее подходящих для ПМО плазмотронов и конструкций станков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спиридонов, Н. В. Плазменные и лазерные методы упрочнения деталей машин / Н. В. Спиридонов, О. С. Кобяков, И. Л. Куприянов. – Мн.: Высшая школа, 1988. – 155 с.

2. Кобяков, О. С. Поверхностное упрочнение сталей при микродуговом нагреве металла / О. С. Кобяков, Е. Г. Гинзбург. – Мн.: Машиностроение, 1985. – Вып.10. – С. 127–130.

3. Тёмкин, А. Г. Обратные задачи теплопроводности / А. Г. Темкин. – М. : Энергия, 1973. – 464 с.

4. Теоретические исследования температурных полей при воздействии плазменной струи по результатам экспериментальных данных / А. И. Веремейчик [и др.] // Теоретическая и прикладная механика. – 2017. – Вып. 32. – С. 94–99.

5. Пилипенко, Н. В. Методы и приборы нестационарной теплометрии на основе решения обратных задач теплопроводности Н. В. Пилипенко. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2011. – 180 с.

6. Алифанов, О. М. Регуляризующие градиентные алгоритмы для решения обратных задач теплопроводности / О. М. Алифанов, С. В. Румянцев // ИФЖ. 1980. – Т. 39. – № 2. – С. 253–258.

7. Алифанов, О. М. Идентификация процессов теплообмена летательных аппаратов / О. М. Алифанов. – М.: Машиностроение, 1979. – 216 с.

8. Амосов, А.А. Вычислительные методы для инженеров: учеб. пособие / А. А. Амосов, Ю. А. Дубинский, Н. В. Копченова. – М. : Высш. шк., 1994. – 544 с.

9. Коздоба Л. А. Методы решения обратных задач теплопереноса / Л. А. Коздоба, П. Г. Круковский. – Киев : Наукова думка, 1982. – 360 с.

10. Керов, Н. В. Решение двухмерной ОЗТ в цилиндрической системе координат / Н. В. Керов // ИФЖ. – Т. 43, № 5. – С. 752–756.

11. Юдаев, Б. Н. Теплопередача. 2-е изд., перераб. и доп / Б. Н. Юдаев. – М. : Высш. школа, 1981. – 319 с.

12. Вереина, Л. И. Конструкции и наладка токарных станков / Л. И. Вереина, М. И. Краснов. – М. : Инфра-М, 2017. – 48 с.

13. Кунин, В. С. Опыт внедрения плазменно-механической обработки / В. С. Кунин. – Л., 1982. –28 с.

14. Шатуров, Г. Ф. Прогрессивные процессы механической обработки / Г. Ф. Шатуров, Ж. А. Мрочек. – Минск : Технопринт, 2001. – 460 с.

15. http://www.flagman-npo.ru/tech/plasm_mech_process/upmo-419/.

16. Обработка металлов резанием с плазменным нагревом / [А. Н. Резников, М. А. Шатерин, В. С. Кунин, Л. А. Резников]; Под общ. ред. А. Н. Резникова. – М. : Машиностроение, 1986. – 231 с.

17. Анализ теплофизических свойств сталей с целью применения для решения нелинейных зада теории нагрева / В. И. Тимошпольский [и др.] // Литье и металлургия. – 2006; (2-2). – С.17–22.

18. Подураев, В. Н. Автоматически регулируемые и комбинированные процессы резания / В. Н. Подураев. – М. : Машиностроение, 1977. – 303 с.

19. Исследование температурных полей и термонапряжений в стальных деталях при поверхностной плазменной закалке / С. М. Босяков [и др.] // Теория и практика энергосберегающих термических процессов в машиностроении: сборник трудов Международной научно-технической конференции. – Минск, 2008. – С. 115–118.

20. Рыкалин, Н. Н. Тепловой поток в тело, взаимодействующее с плазменной струей / Н. Н. Рыкалин, А. В. Николаев, И. Д. Кулагин // ТВТ. – 1965. – № 6. – С. 25–27.

21. Определение температурных полей при воздействии высококонцентрированного в телах источника нагрева /А. И. Веремейчик [и др.] // Механика. Научные исследования и учебно-методические разработки : междунар. сб. науч. тр. / Белорус, гос. ун-т транспорта. – Гомель, 2009. – Вып. 2. – С. 21–27.

22. Осовец, С. В. Расчет нестационарного теплового состояния плиты при ее нагреве перемещающимся источником / С. В. Осовец [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2000. – Т. 73. – № 4. – С. 757–760.

23. Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – Москва : Высшая школа, 1967. – 599 с.

24. Варгафтик, Н. Б. Теплофизические свойства веществ. Справочник / Н. Б. Варгафтик. – М. : Госэнергоиздат, 1956. – 340 с.

25. Таблицы физических величин. Справочник. / Под ред. И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1008 с.

26. Новацкий, В. Теория упругости / Пер. с польск. Б. Е. Победри. – М. : Мир, 1975. – 872 с.

27. Ломакин, В. А. Теория упругости неоднородных тел / В. А. Ломакин. – Изд. 2-е. – М. : URSS : Ленанд, 2014. – 367 с.

28. Лурье, А. И. Теория упругости / А. И. Лурье. – М. : Наука, 1970. – 939 с.

29. Биргер, И. А. Некоторые математические методы решения инженерных задач / И. А. Биргер. - 2-е изд. – М. : URSS : Ленанд, 2014. – 149 с.

Глава 28 АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СВЕРХТВЁРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Костюкевич П.А., Кузей А.М., Лебедев В.Я.
Физико-технический институт НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь
anatKuzei@mail.ru

Введение

Сверхтвёрдые материалы (СТМ) применяются в производстве современной техники в качестве конструкционных материалов, но наиболее широкое применение нашли в качестве режущих элементов лезвийных и абразивных инструментов. Отличительными особенностями инструментов из сверхтвердых природных и синтетических алмазов, кубического нитрида бора является наиболее высокая твердость из известных материалов, возможность получения острых лезвий и самозатачивающихся высокоабразивных инструментов, а также высокая износостойкость, теплопроводность, адгезионная и коррозионная устойчивость и другие технологические преимущества. В современной технике применение инструментов из СТМ практически незаменимо при обработке стекол, керамики, твердых сплавов, высоконаполненных пластиков и других композитных материалов.

Для обработки сверхтвердых материалов моно-поликристаллов алмаза, кубического нитрида бора, используется алмазоабразивный инструмент на керамической, полимерной, металлической связке [1-3].

В отличие от алмазоабразивной обработки твердых сплавов, инструментальной и технической керамики, обработка сверхтвердых материалов происходит в условиях контактного взаимодействия двух материалов с близкими значениями величин твердости, а в случае обработки монокристаллов алмаза твердость обрабатываемого материала превышает твердость инструмента – единичного алмазного зерна [4]. В связи с этим алмазоабразивная обработка сверхтвердых материалов протекает с меньшей производительностью (по сравнению с обработкой твердых сплавов), большим относительным расходом алмаза. Другим аспектом проблемы обработки сверхтвердых материалов является непрерывное снижение режущей способности инструмента (алмазосодержащего композиционного материала в рабочем слое инструмента) по мере увеличения продолжительности обработки [4]. Алмазоабразивная обработка ряда материалов (керамики, твердых сплавов и т.д.) с постоянными значениями режущей способности (так называемый режим «самозатачивания») протекает в узком диапазоне режимов обработки, которые коррелируют с физико-химическими характеристиками алмазосодержащих композиционных материалов. Выход за пределы этих режимов сопровождается увеличением удельного расхода алмаза, потерей режущей способности («засаливанием» рабочей поверхности алмазосодержащего композиционного рабочего слоя). Восстановление режущей способности алмазоабразивного инструмента достигается правкой путём абразивного, электрохимического воздействия на связку композиционного материала, либо изменением силовых параметров обработки (в случае керамических связок). Наиболее широко для обработки сверхтвердых материалов применяются инструмент на керамических и полимерных связках, которые позволяют проводить обработку в режимах близких к режиму «самозатачивания». Происходит это благодаря пористой структуре керамической связки, низкой износостойкости и прочности связок с полимерными связующими. Процессы обработки СТМ инструментом на указанных связках характеризуются большим относительным расходом алмаза, но и более высоким качеством обработки поверхности, особенно при формировании режущих кромок инструмента из сверхтвердых материалов.

Одним из технологических вариантов восстановления режущей способности рабочего слоя алмазоабразивного инструмента может быть снижение его прочностных характеристик, но только тонкого приповерхностного слоя алмазосодержащего

материала за счет взаимодействия со специальной средой или смазочно-охлаждающей жидкостью определенного состава. В этом случае снижение прочностных характеристик приповерхностного слоя достигается только изменением его структуры вследствие образования открытых пор, образующихся в результате взаимодействия одного из компонентов связки со смазочно-охлаждающей жидкостью.

В работе изучено влияние структуры состава алмазосодержащих композиционных материалов на эксплуатационные характеристики алмазоабразивного инструмента.

Методы испытаний

Объектом исследования являлись монокристаллы синтетического алмаза массой 0,3…0,35 карат и таблетки из сверхтвёрдого материала на основе кубического нитрида бора размерами: D = 5мм, h = 5 мм.

Обработку сверхтвёрдых материалов проводили алмазоабразивным кругом 1А1 150×5×6×32 на круглошлифовальном станке ШП–6 при частоте вращения круга 200 об/мин (1,57 м/с). Частота вращения обрабатываемых кристаллов и спеченных таблеток составляла 200 об/мин. Вращение круга и обрабатываемого образца - встречное.

В качестве связующего алмазосодержащих композиционных материалов использовали фенолформальдегидную смолу СФП и легкоплавкое фосфатное стекло системы $Na_2O{\cdot}K_2O{\cdot}ZnO{\cdot}P_2O_5$ с температурой начала размягчения 685K, в качестве наполнителей карбид кремния, фосфат натрия. Концентрация алмазного порошка в связке составляла 150 отн. %.

Пористость композиционных материалов задавалась массой навески шихты и составляла 7, 21, 30 об.%. Относительный расход алмаза определяли как соотношение массы израсходованного алмаза к массе снятого обрабатываемого материала. Потерю массы инструмента определяли исходя из изменения толщины алмазосодержащего слоя.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Микроструктура алмазосодержащих композиционных материалов с стеклянным связующим представляет собой совокупность зерен наполнителя (карбид кремния), алмаза, объединенных прослойками связующего и пор (рис. 1).

Твердость композиционных материалов с 30 об.% стеклянного связующего составляет соответственно 63, 54, 29 HRB. Увеличение концентрации связующего в композиционных материалах до 40 об.% сопровождается увеличением их твердости до 86; 73; 53 HRB (пористость 7; 20; 30 об.%) соответственно. Связующее в композиционных материалах присутствует не только в форме прослоек между зернами алмаза и карбида кремния, но и образует отдельные частицы в местах множественных стыков частиц алмаза и карбида кремния (рис. 1 а,б).

Производительность обработки монокристаллов алмаза алмазоабразивными кругами с 40 об.% стеклянного связующего в связке составило 0,27 и 0,36 мг/мин при 7 об.% и 21 об.% пор в связке соответственно. Относительный расход алмаза составил 49 мг/мг и 75 мг/мг. Снижение концентрации связующего в связке до 30 об.% сопровождается увеличением производительности шлифования и увеличением удельного расхода алмаза. Производительность шлифования монокристаллов алмаза составила 0,37 мг/мин и 0,58 мг/мин при концентрации пор в связке 7 об.% и 21 об.% соответственно. Удельный расход алмаза – 63 мг/мин и 84 мг/мин.

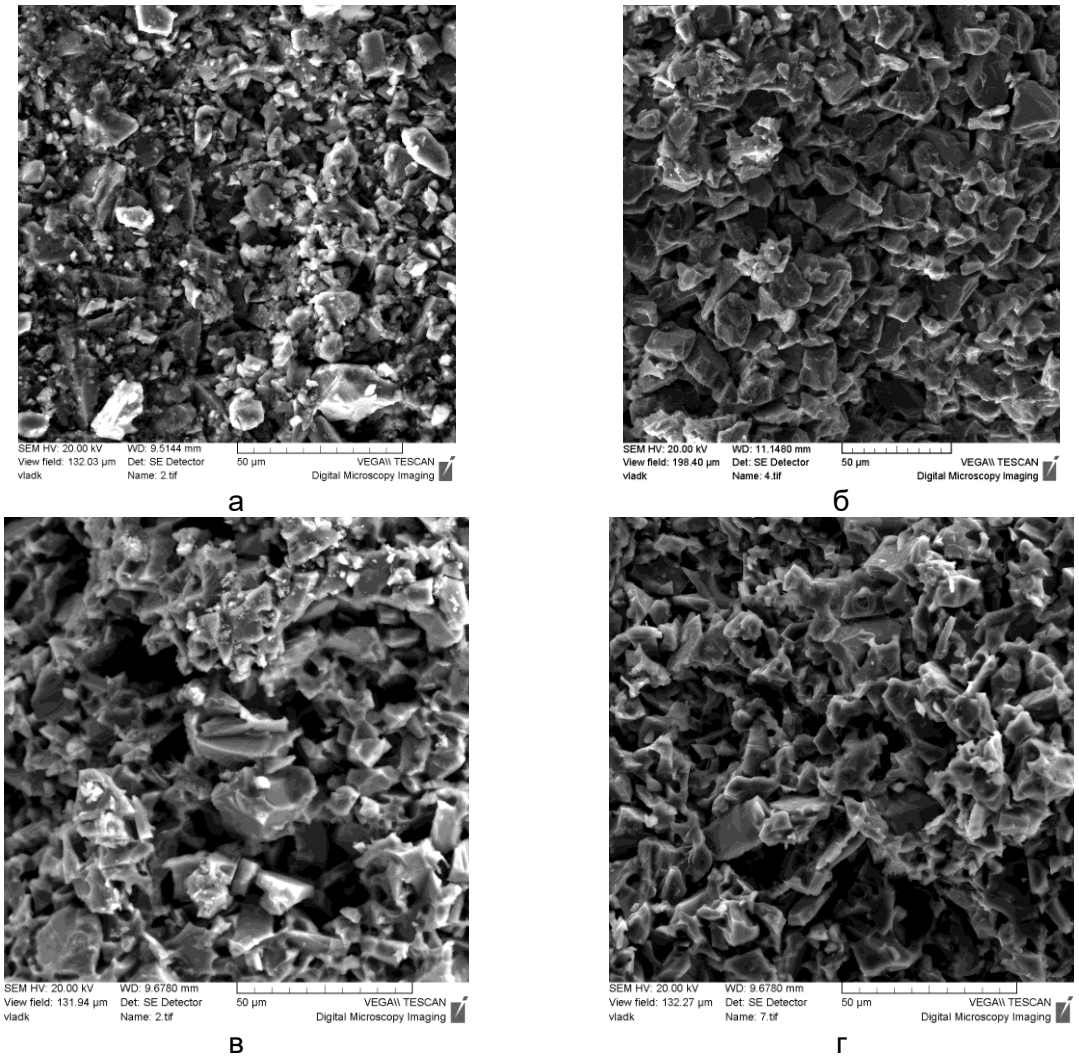


Рисунок 1 – Морфология поверхностей разрушения композиционных материалов. Концентрация связующего (стекло) в композиционных материалах: а,б – 30 об.%, в,г – 40 об. %. Пористость: а – 7 об.%; б, г – 21 об.%; в – 30 об.%. Алмазный порошок фракции 28/20 мкм

Морфология поверхностей износа алмазосодержащих композиционных материалов (40 об.% связующего) представлены плоскими площадками на поверхности зёрен алмаза и частиц карбида кремния, порами в связке и по границам алмазных зёрен (рис. 2 а,б).

Морфология поверхностей износа алмазосодержащих композиционных материалов, содержащих 30 об.% представлены площадками износа на поверхности алмазных зёрен и частицах карбида кремния, порами в местах множественных стыков частиц карбида кремния и зёрен алмаза (рис. 2 в,г).

В отличие от керамических и металлических связок, связки с полимерным связующим имеют низкие прочностные характеристики (предел прочности при сжатии и твердость) [5]. В связи с этим алмазоабразивный инструмент на их основе, как правило, позволяет обрабатывать широкую гамму материалов, для каждого из которых существует диапазон силовых параметров обработки, в которых износ алмазосодержащего композиционного материала протекает в режиме «самозатачивания».

Твердость композиционного материала (карбид кремния – 35 об.%, полимер – 30 об.%, АСН 28/20) составляет 47 HRB и 38 HRB при концентрации пор в композиционном материале 7 об.% и 21 об.% соответственно. При содержании полимера в композиционном материале 40 об.% его твердость достигает 72 и 53 HRB при концентрации пор в нем 7 об.% и 21 об.% соответственно.

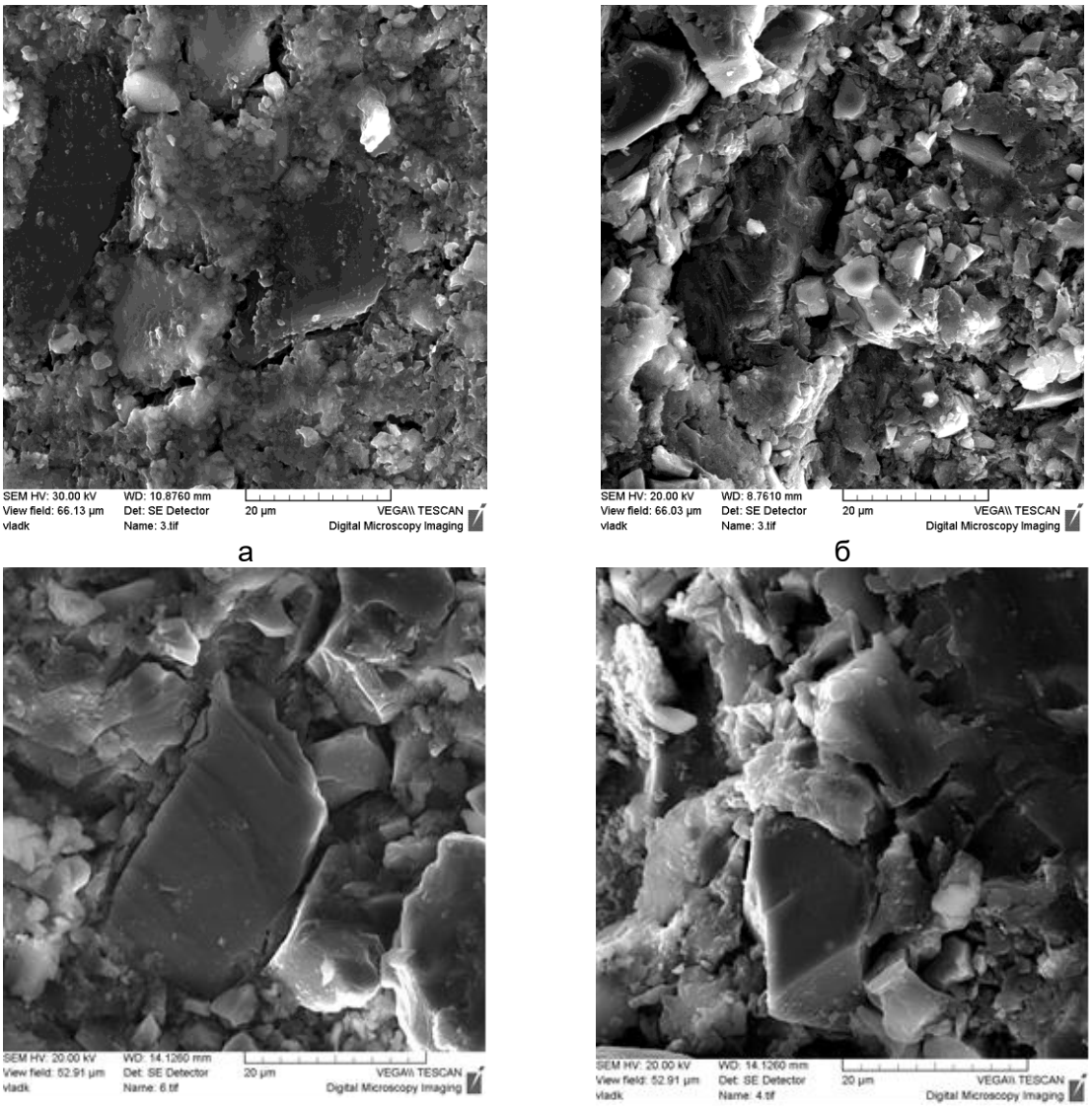


Рисунок 2 – Морфология поверхности износа алмазосодержащих композиционных материалов. Концентрация связующего: а,б – 40 об.%, в,г – 30 об.% Концентрация пор: а,в – 7 об.%; б,г – 21 об.%.

Производительность шлифования монокристалла алмаза кругами с концентрацией связующего (полимера) 30 об.% и 40 об.% при концентрации пор в связке 21 об.% составляет 0,33 мг/мин и 0,47 мг/мин, а относительный расход алмаза 106 мг/мг и 85 мг/мг соответственно. Снижение пористости композиционного алмазосодержащего материала до 7 об.% приводит к снижению производительности шлифования монокристалла алмаза и снижению удельного расхода алмаза. Производительность шлифования монокристалла алмаза кругами с концентрацией связующего в связках 30 об.% и 40 об.% составляет 0,34 мг/мин и 0,37 мг/мин при относительном расходе алмаза 93 мг/мг 76 мг/мг соответственно.

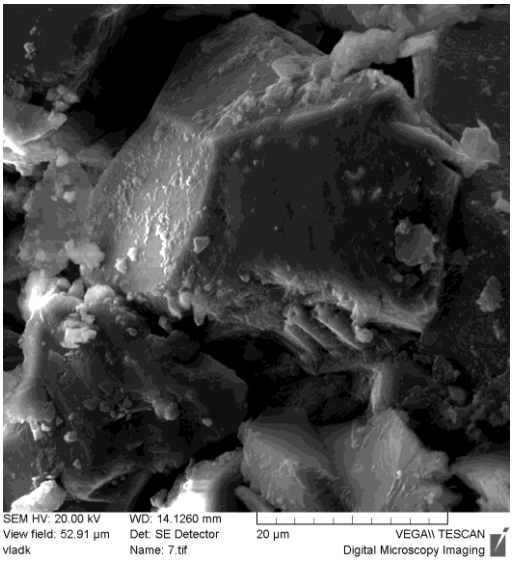
Морфологии поверхностей износа алмазосодержащих композиционных материалов представляют собой зерна алмаза с площадками износа и следами сколов, частицы карбида кремния со следами износа. На границе раздела связующее–карбид кремния, связующее–алмаз в композиционном материале с 30 об.% связующего и 21 об.% пор, поры присутствуют на границах раздела и в местах стыков зерен алмаза и частиц карбида кремния (рис. 3).

Морфология поверхностей износа алмазосодержащих композиционных материалов, как с полимерным, так и со стеклянным связующим, показывает, что связующее не равномерно распределено по поверхности алмазных зерен и частиц

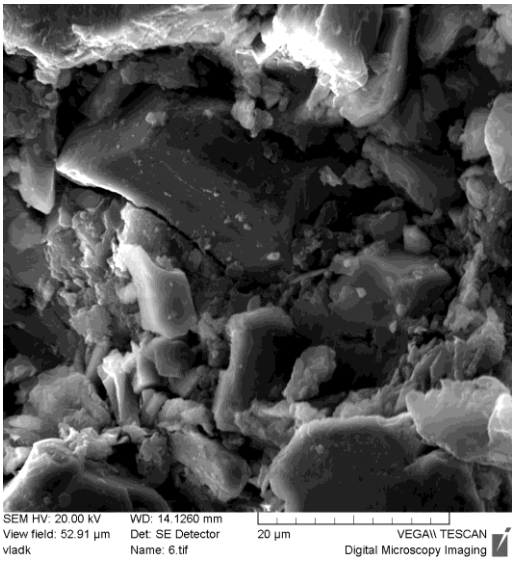
карбида кремния (рис. 2,3). Следствием этого является низкое алмазоудержание, приводящее к снижению производительности шлифования и повышению удельного расхода алмаза. Неравномерное распределение связующего по поверхности алмазных зерен и частиц карбида кремния обусловлено условиями растекания капель стекла и полимера по межзеренным границам уже при изготовлении инструмента, часть которых блокирована соседними частицами карбида кремния и зернами алмаза. Более равномерное распределение связующего по межфазным границам в композиционных материалах может быть достигнуто если связующее присутствует в шихте не в форме частиц, а в форме пленок на поверхности зерен алмаза и частиц карбида кремния.

Применение в технологической операции (смешение компонентов) связующего в жидком состоянии позволяет повысить равномерность его распределения в алмазосодержащем композиционном материале, в независимости от режимов остальных технологических операций его изготовления.

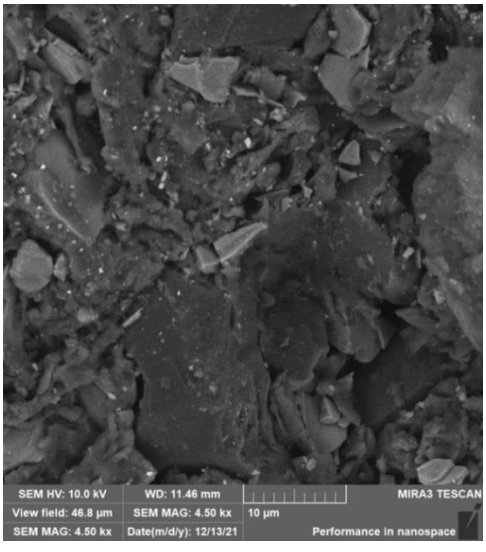
Твердость алмазосодержащих композиционных материалов алмаз (АСН 28/20 – 35 об.%; карбид кремния – 35 об.%; связующее – 30 об.%.) при концентрации в них пор 7 об.% и 21 об.% составляет 77 HRB и 58 HRB соответственно.



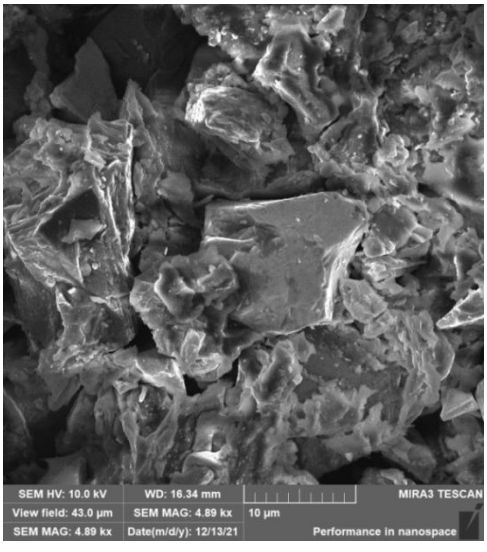
а



б



в



г

Рисунок 3 – Морфология поверхностей износа алмазосодержащих композиционных материалов. Концентрация связующего: а,б – 30 об.%; в,г – 40 об.%. Концентрация пор: а,б – 7 об.%; в,г – 21 об.%.

Твёрдость алмазосодержащих композиционных материалов, содержащих 40 об.% связующего составляет 84 HRB и 63 HRB при концентрации пор в связке 7 об% и 21 об.% соответственно.

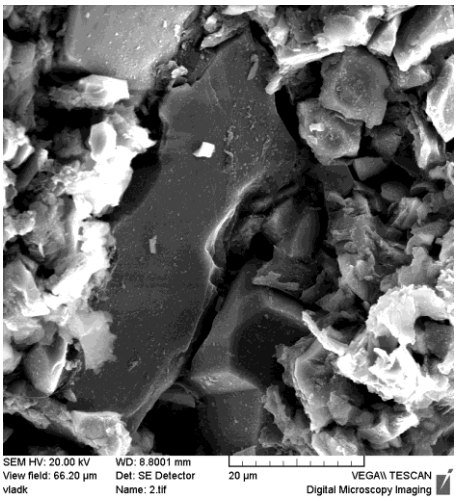
Производительность шлифования монокристалла алмаза инструментом с композиционными материалами (7 об.% и 21 об.% пор) составила 0,46 мг/мин и 0,53 мг/мин при относительном расходе алмаза 81 мг/мг и 94 мг/мг соответственно.

Производительность шлифования алмаза кругами с алмазосодержащим композиционным материалом, содержащими 40 об.% связующего составляет 0,35 мг/мин и 0,44 мг/мин, при концентрации пор в связке 7 об.% и 21об.% соответственно. Относительный расход алмаза составил 68 мг/мг и 84 мг/мг.

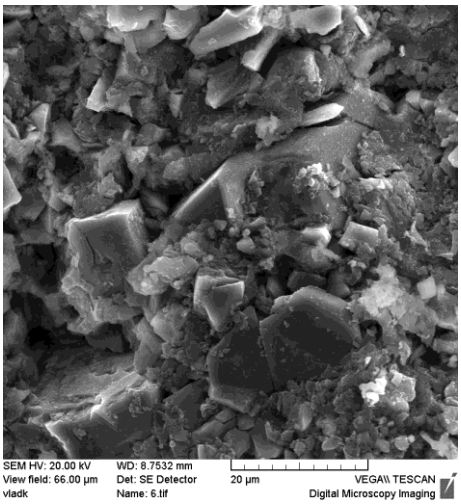
Морфологии поверхностей износа алмазосодержащих композиционных материалов представляют собой зерна алмаза с площадками износа, либо со следами хрупкого разрушения, и частицы карбида кремния со следами разрушения, объединенные прослойками связующего, равномерно распределенными между ними. Множественные стыки между частицами карбида кремния и алмазными зернами заполнены связующим (рис. 4).

Увеличение размеров зерен алмаза (50/40 мкм) при прочих равных условиях приводит к увеличению производительности обработки монокристаллов синтетического алмаза. Производительность шлифования монокристаллов синтетического алмаза кругами с композиционными материалами (40 об.% связующего в связке) с 7 и 21 об.% пор составила 1,4 и 1,68 мг/мин при относительном расходе алмаза 73 и 84 мг/мг соответственно. Производительность шлифования монокристаллов синтетического алмаза кругами с алмазосодержащими композиционными материалами с 30 об.% связующего и концентрацией пор 7, 21 об.% составила 1,9 и 2,3 мг/мин, при относительном расходе алмаза 79 и 97 мг/мг соответственно. Морфологии поверхностей износа алмазосодержащих композиционных материалов представляют собой в различной степени изношенные (с площадками износа и сколами на вершинах) алмазные зерна и связку со следами износа поверхности частиц карбида кремния и порами (рис. 4).

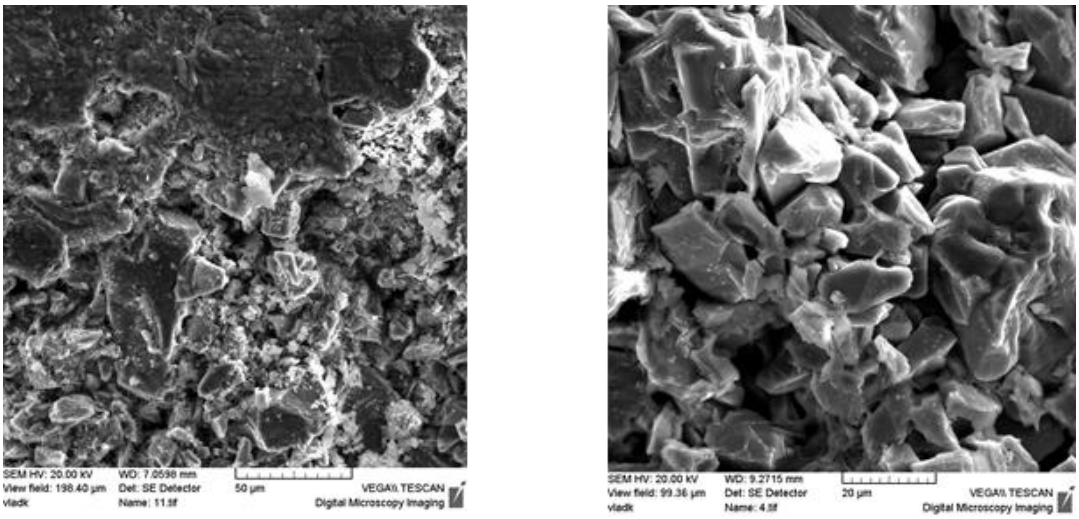
Шлифование монокристаллов алмаза и таблеток кубического нитрида бора алмазоабразивными кругами приводит к формированию на их поверхности микрорельефов, которые отражают процессы контактного взаимодействия поверхностей алмаза и кубического нитрида бора с поверхностью алмазосодержащего композиционного материала [8].



а



б



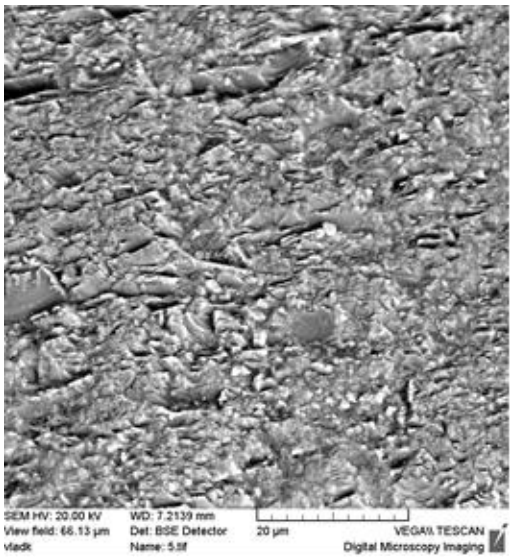
в г

Рисунок 4 – Морфология поверхностей износа алмазосодержащих композиционных материалов. Концентрация алмазного порошка фракции 50/40 мкм – 35 об.%. Концентрация связующего в связке: а,б – 30 об.%; в,г – 40 об.%. Концентрация пор в связке: а,г – 21 об.%; б,в – 7 об.%

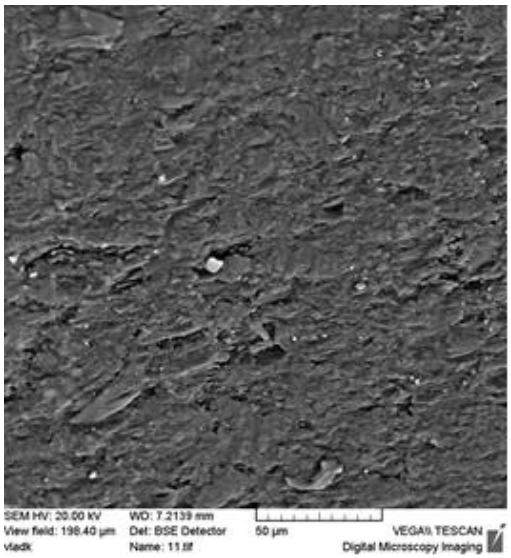
В наибольшей степени, влияние структуры состава алмазосодержащих композиционных материалов на морфологию поверхности износа монокристаллов алмаза проявляется при размерах алмазных зёрен 50/40 мкм (рис. 5).

Морфологии поверхностей износа алмазосодержащих композиционных материалов дают основание полагать, что увеличение производительности обработки и снижение удельного расхода алмаза при использовании в технологическом процессе изготовления алмазоабразивного инструмента связующего в виде раствора позволяет повысить равномерность его распределения между компонентами шихты и влиять на механизм изнашивания.

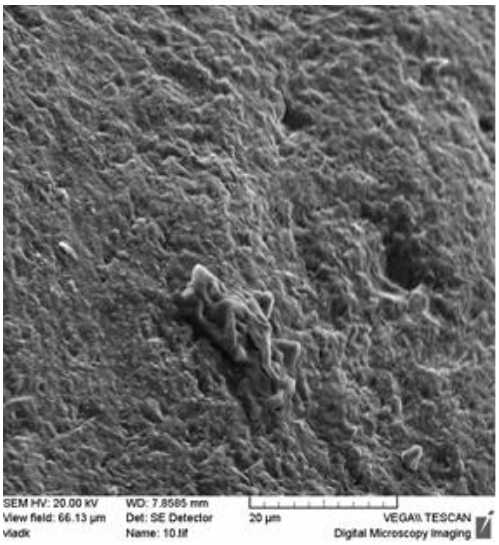
Обработка заготовки композиционного материала на основе кубического нитрида бора алмазоабразивным инструментом с 40 об.% связующего в связке составляет 0,43 и 0,54 мг/мин, при пористости алмазосодержащего композиционного материала 7 и 21 об.% соответственно. Введение в состав алмазосодержащих композиционных материалов фосфата натрия (10 масс.%) приводит к увеличению производительности шлифования монокристаллов алмаза инструментом с композиционными материалами, содержащими 30 об.%, 40 об.% связующего. Производительность шлифования монокристаллов алмаза композиционными материалами, содержащими 30 об.% связующего с 7 об.% и 21 об.% пор в связке, составила 2,2 мг/мин и 2,5 мг/мин, при удельном расходе алмазов 91 карат/карат и 109 карат/карат. Производительность шлифования монокристаллов алмаза инструментом с композиционными материалами, содержащими 40 об.% связующего, 7 об.% и 21 об.% пор в связке, составила 1,7 мг/мин и 2,1 мг/мин при относительном расходе алмазов 61 мг/мг и 98 мг/мг.



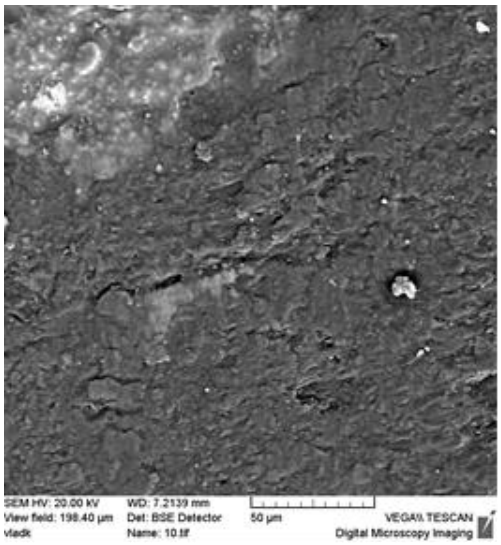
а



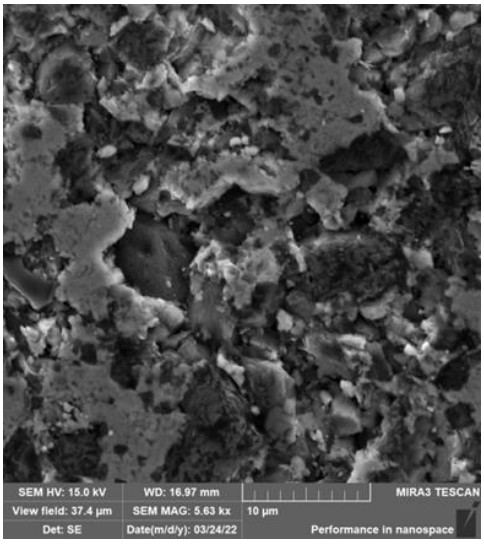
б



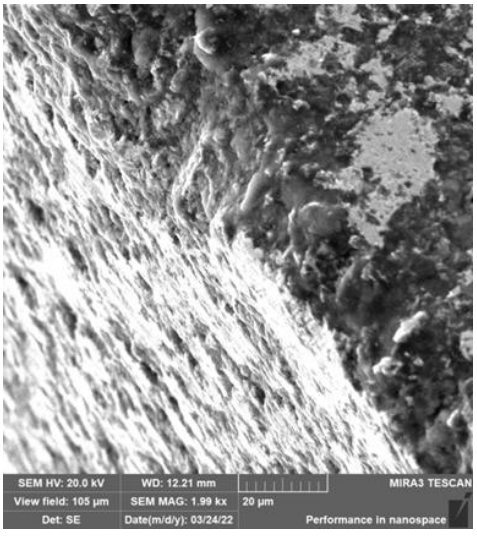
в



г



д



е

Рисунок 5 – Морфология поверхностей износа монокристаллов алмаза (а,б,в,г) и поликристалла кубического нитрида бора (д,е). Концентрация пор в связке: а,в,д,е – 7 об.%; б,г – 21 об.%. Шлифование кругом с концентрацией алмазного порошка зернистость 50/40 – 35 об.% и концентрацией связующего 30 об.% – а,б; 40 об.% – в,г,д,е

Структура алмазосодержащих композиционных материалов со стеклянным связующим представляет собой каркас из зёрен алмаза, частиц карбида кремния, пор, расположенных в местах множественных стыков частиц карбида кремния и зёрен алмаза. Часть связующего присутствует в структуре пористого композиционного материала в форме отдельных частиц, большая часть в форме плёнок на поверхности частиц карбида кремния и алмазных зёрен (рис. 1). Присутствие стеклянного связующего на поверхности частиц карбида кремния и зёрнах алмаза приводит к тому, что прочность закрепления алмазных зёрен в пористой связке определяется физико-химическими характеристиками стекла и площадью контактных площадок между частицами карбида кремния и зёрнами алмаза. Меньшие, чем в случае полимерного связующего, значения производительности шлифования монокристаллов алмаза и удельного расхода алмаза, показывают, что в процессе шлифования участвует большее число алмазных зёрен, и длительность периода шлифования единичных алмазных зёрен больше чем в случае шлифования монокристаллов алмаза алмазосодержащими композиционными материалами с полимерным связующим. Такая же закономерность отмечается и при шлифовании монокристаллов алмаза алмазосодержащими композиционными материалами, в которых полимерное связующее присутствовало в композиционных материалах (шихте) в форме индивидуальных частиц и раствора. Несмотря на подобие процессов контактного взаимодействия частиц полимера и полимера в форме плёнок на поверхности алмазных зёрен и частиц карбида кремния (плавление, растекание расплавов по поровым каналам и поверхности частиц карбида кремния, зёрен алмаза), применение полимерного связующего в форме раствора приводит к повышению прочностных характеристик алмазосодержащих композиционных материалов и эксплуатационных показателей алмазоабразивного инструмента. Морфология поверхности износа алмазосодержащих композиционных материалов показывает, что более высокие значения показателей твёрдости алмазосодержащих композиционных материалов при использовании раствора связующего, и более высокие значения эксплуатационных характеристик инструмента, обусловлены увеличением площадей контактных мостиков между компонентами алмазосодержащих композиционных материалов. Следствием этого является повышение прочности закрепления алмазных зёрен в связке («алмазоудержание»), и более длительный временной период их участия в процессе шлифования. Увеличение концентрации пор в связке, в независимости от вида связующего, сопровождается увеличением производительности шлифования и увеличением удельного расхода алмаза. Последнее, качественно характеризует прочность закрепления алмазных зёрен в связке и механизм изнашивания алмазных зёрен. В случае низкой прочности закрепления алмазного зерна в связке, алмазное зерно при некотором критическом значении нагрузки, вырывается из связки. В остальных случаях, в процессе шлифования, зерно разрушается по механизму хрупкого разрушения, либо механизму, стадией которого является образивное изнашивание [6]. Повышение производительности шлифования при увеличении концентрации пор в связке, обусловлено её изнашиванием и выступанием над связкой вершин новых зёрен, вместо выкрошившихся и разрушенных. Увеличение концентрации пор в связке, при прочих равных условиях снижает не только её прочностные характеристики, но и прочность закрепления алмазных зёрен, как из-за снижения прочностных характеристик связки, так и из-за присутствия пор на границах алмазное зерно–связка, карбид кремния–связующее. Введение в связку, в качестве наполнителя фосфата натрия не приводит к существенному изменению твёрдости алмазосодержащих композиционных материалов, однако влияет на производительность шлифования и удельный расход алмаза при шлифовании монокристаллов алмаза. Увеличение удельного расхода алмаза при шлифовании монокристалла алмаза композиционными материалами, содержащими 30 об.% и 40 об.% связующего и концентрации пор 21 об.% в связке, и снижение удельного расхода алмаза при шлифовании монокристалла алмаза алмазосодержащим композиционным материалом с 40 об.% связующего и 7 об.% пор в связке показывает, что фосфат натрия снижает прочность закрепления алмаза в связках, содержащих 30 об.%,

40 об.% связующего и 21 об.% пор. Значительное увеличение удельного расхода алмаза не коррелирует с увеличением производительности шлифования монокристаллов алмаза. В этом случае увеличение удельного расхода алмаза обусловлено выкрашиванием целых зёрен из связки.

Более высокие значения производительности шлифования таблеток из кубического нитрида бора обусловлены составом композиционного материала и меньшей твёрдостью кубического нитрида бора по сравнению с монокристаллом алмаза [7]. Различия в значениях твёрдости зёрен кубического нитрида бора и связующего являются одной из причин формирования прерывистого профиля режущей кромки таблетки (рис. 5 е).

Введение фосфата натрия в связку приводит к эффектам аналогичным увеличению концентрации пор в связке – повышению значений удельного расхода алмаза и увеличению производительности шлифования. Причиной этого является изменение пористой структуры композиционного материала в процессе шлифования монокристаллов алмаза. Взаимодействие частиц фосфата натрия со смазочно-охлаждающей жидкостью приводит к их растворению и увеличению доли поверхностных открытых пор, которые снижают прочность только приповерхностного слоя связки. Этим эффектом объясняется снижение относительного расхода алмаза при незначительном снижении производительности шлифования (1,7 мг/мг вместо 2.2 мг/мг), при шлифовании монокристалла алмаза алмазоабразивным кругом с алмазосодержащим композиционным материалом с 40 об.% связующего и 7 об.% пор в связке. Формирование пористой структуры в приповерхностном слое связки алмазосодержащего композиционного материала в процессе шлифования позволяет повысить прочностные характеристики связки и как следствие этого прочность закрепления алмазных зёрен. В этом случае скорость износа связки в меньшей степени зависит от силового воздействия на обрабатываемую заготовку алмазоабразивного композиционного материала, что позволяет снизить давление алмазных зёрен на обрабатываемый монокристалл и формировать на поверхности монокристалла (рундиста бриллианта) рельефы, придающие рундисту различные цветовые оттенки [6].

Заключение

Исследования влияния состава, структуры алмазосодержащих композиционных материалов на морфологии поверхностей износа монокристаллов алмаза и эксплуатационные характеристики алмазоабразивного инструмента показали, что повышение значения режущей способности инструмента, путём увеличения концентрации пор в алмазосодержащем композиционном материале влияет на морфологию обработанных поверхностей монокристаллов алмаза. Увеличение концентрации пор в алмазосодержащих композиционных материалах ведёт к увеличению значений удельного расхода алмаза, что обусловлено присутствием пор, как в объёме связки, так и на границах раздела связка–алмазное зерно. Взаимодействие двух факторов, при увеличении концентрации пор в алмазосодержащем композиционном материале – снижение твёрдости связки и поры на границах раздела связка–алмазное зерно приводят к преимущественному увеличению удельного расхода алмаза при незначительном увеличении производительности шлифования. В алмазосодержащих композиционных материалах с керамической связкой эти факторы частично нивелируются более высокими прочностными характеристиками связующего, а в композиционном алмазосодержащем материале с полимерным связующим проявляется в полной мере. Более высокие значения удельного расхода алмаза и производительности шлифования у алмазосодержащего композиционного материала с полимерным связующим, содержащем в качестве наполнителя фосфат натрия обусловлено увеличением

концентрации пор в приповерхностном слое алмазосодержащего композиционного материала в процессе шлифования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Злочевский Г.Д., Парсегов С.В., Зубарев Ю.М., Линскерова Е.Е. Эффективная заточка резцов с эльбором на плоскошлифовальных станках серийного производства// Труды ВНИИ Алмаза «Повышение эффективности применения алмазных инструментов». 1986. С. 100-111.

2. Злочевский Г.Д., Сергеев В.А., Шитиков В.К. Влияние технологии переработки на свойства полимерного связующего и алмазосодержащей системы с высоким коэффициентом наполнения. Москва. Перспективные направления применения алмазного инструмента в машиностроении. Труды ВНИИ Алмаза. 1991. – 100 с.

3. Пащенко А.А. Инструмент из сверхтвердых материалов на керамических связках – Киев: Наукова думка. 1980. – 143 с.

4. Захаренко И.П. Алмазные инструменты и процессы обработки // Киев. Техника. 1980. – 215 с.

5. Рудман Е.В., Горбунов А.Е., Копылов В.М., Симонов-Емельянов Н.Д. Оптимизация свойств связок на основе фенолформальдегидной смолы// Труды ВНИИ Алмаза «Повышение эффективности применения алмазных инструментов» 1986. С. 77 – 86.

6. Кузей А.М. Механизм контактного взаимодействия при обработке монокристаллов алмаза алмазосодержащими композиционными материалами / Кузей А.М., Бабич В.Е. // Трение и износ. – 2017. – том 38, № 6. – С. 510 – 520.

7. Ардамацкий А.Л. Алмазная обработка оптических деталей. Л.: Машиностроение, 1978. – 232 с.

8. Рогов В.В. Финишная алмазно-абразивная обработка неметаллических деталей. – Киев: Наукова думка, 1985. – 264 с.

Глава 29 ПЕРСПЕКТИВЫ ПОВЕРХНОСТНОГО И ОБЪЁМНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ СТАЛЕЙ

Драгошанский Ю.Н., Пудов В.И.
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург,Российская Федерация
pudov@imp.uran.ru; drago@imp.uran.ru

Введение

Анизотропная электротехническая сталь (АЭС) представляет собой сплав железа с кремнием в виде тонкой 0,23–0,6 мм ленты. Наличие железа в сплаве создаёт высокую магнитную индукцию, а малая толщина ленты и наличие кремния, обеспечивают снижение магнитных потерь. Они позволяют использовать АЭС в качестве основного материала для изготовления магнитопроводов электрогенераторов, трансформаторов и других электротехнических изделий.

АЭС разделяется на анизотропную сталь – с выраженной анизотропией магнитных свойств и изотропную сталь – со свойствами, близкими во всех направлениях в плоскости листа. АЭС является поликристаллической лентой, состоящей из кристаллитов ребровой ориентации (110) [001]. Отклонение их осей легкого намагничивания [001] в плоскости ленты от её продольной оси не превышает α=(7–10)°. Отдельные кристаллы имеют размер порядка 5–15 мм и содержат текстурные комплексы из полосовых 180° доменов (рис.1,2), что позволяет с достаточной достоверностью распространить на АЭС многие закономерности поведения доменных структур, установленные при исследовании монокристаллов. При отклонении осей [001] кристаллитов от плоскости листа на угол β=(1–5)° в основных доменах возникают замыкающие доменные комплексы из каплевидных 180° доменов на поверхности и, связанных с ними, внутриобъёмных 90° доменов поперечной намагниченности.

Изотропная электротехническая сталь имеет плоскостную кубическую (100)[0VW] или рассеянную ребровую (110) [0VW] текстуру. В этих случаях обеспечивается изотропия магнитных свойств, в частности при сочетании высокой индукции с низким уровнем магнитных потерь. К настоящему времени между изотропной и анизотропной сталями сложилось устойчивое соотношение по объему производства – приблизительно 3:1, что связано потребностями соответствующих отраслей промышленности.

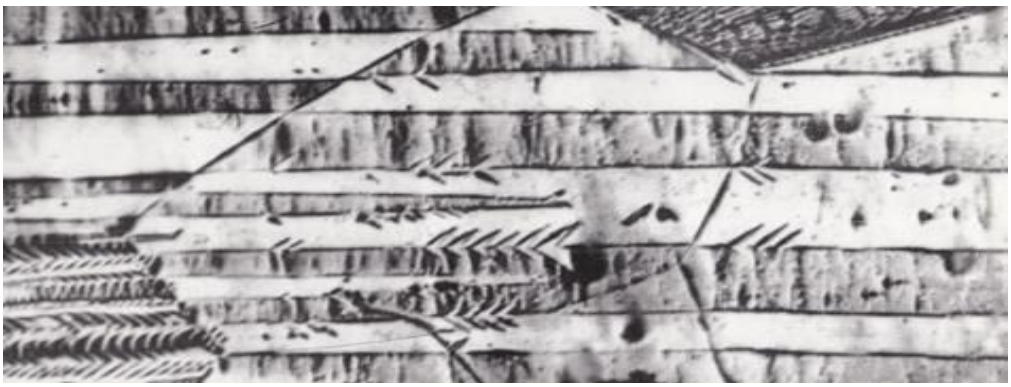


Рисунок 1 - Доменная структура текстурного комплекса типа (100) сплава Fe-3%Si. x30

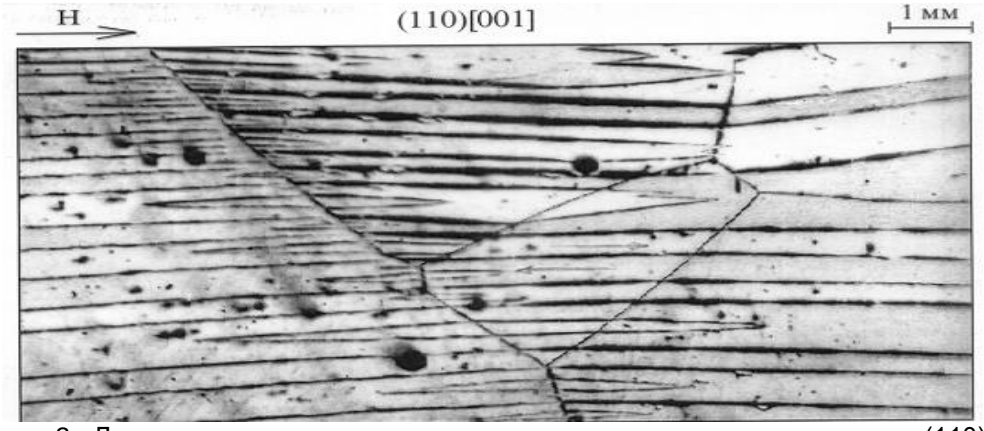


Рисунок 2 - Доменная структура разнозернистого текстурного комплекса типа (110) в поликристалле сплава Fe-3%Si. x30

В России производится более 300 тысяч тонн АЭС в год с применением холодной прокатки, что привело к ограничению верхнего предела содержания кремния 3,5%.

Следует отметить, что основное содержание экспериментальных и технологических поисков в последние десятилетия связано с оптимизацией доменной структуры электротехнической стали [1, 2]. Решающее значение при этом принадлежит кристаллографической текстуре и структуре стали, а также особым свойствам её поверхности, которая при определённых условиях контролирует состояние доменной структуры и уровень магнитных свойств.

Целью работы является нахождения наиболее эффективных способов для перспективного модифицирования кристаллоструктурного состояния АЭС (текстуры, структуры, поверхности, размерных параметров) при использовании деформационно-текстурующих воздействий.

Методика эксперимента

Для исследований использовали ленты и пластины анизотропных электротехнических сталей с ребровой кристаллографической текстурой (110)[001], различных марок 3405–3409 заводского изготовления (ГОСТ 21427.1–83.), а также иностранного производства (марки HI-B, M6T).

Размеры традиционных Эпштейновских образцов составляли 280x30x0,05–0,35 мм и малых образцов – 90x0,35 при ширине 15–10 мм с длинной стороной вдоль и поперек НП, при двухстороннем и удаленном с одной стороны ЭП. Магнитные потери PB/f – при индукции B (Тл) и частоте перемагничивания f (Гц) и индукции B_{100} и B_{800} (в магнитных полях 100 и 800 А/м) для малых образцов измеряли на установке МК-4Э. Интротеста. Эпштейновские образцы – ваттметровым методом в замкнутой магнитной цепи. Относительная погрешность измерений для доверительной вероятности 0,95 не превышала для индукции ±2%, для магнитных потерь ±4%. Гистерезисную составляющую магнитных потерь определяли по площади квазистатических петель гистерезиса, вихретоковую – по разности между полными и гистерезисными потерями.

Магнитную доменную структуру (ДС) наблюдали с помощью методов порошковых суспензий и магнитооптического эффекта Керра.

Покрытия наносили на ленту методом ионноплазменного осаждения в заданных газовых средах, а также приложение к ленте продольных растягивающих напряжений ~3–10 МПа. Для сравнения эффективности различных типов покрытий на ферромагнитную ленту наносили также известные ранее электроизоляционные покрытия (ЭИП) на основе фосфатов магния методом растворной керамики по обычной технологии. Кроме того, исследовали влияние неорганических покрытий разного состава, обеспечивающих достижение малой величины коэффициента теплового расширения (КТР), меньшего, чем КТР стали ($13 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$).

Результаты исследований

Основным фактором оптимизации электромагнитных свойств АЭС является формирование кристаллографической и магнитной текстуры, соответствующей

минимуму магнитных потерь. В поликристаллах АЭС магнитный поток в зёрнах в процессе перемагничивания должен быть ориентирован вдоль их направлений лёгкого намагничивания типа [001], располагаемых вблизи единой оси текстуры ленты.

Оптимальная степень этого приближения определялась экспериментально. На монокристальной пластине стали с ориентацией (110)[001], подвергнутой рекристаллизации в состоянии изгиба вокруг поперечного направления [110], а затем выпрямленной, было создано вдоль пластины плавное изменение величины угла β – угла наклона кристаллографического направления [001] и намагниченности ленты к её поверхности. Оно происходило за счёт формирования поперечных, ориентированных вдоль направления [110], слабо повёрнутых друг относительно друга узких субструктурных прослоек.

В результате было обнаружено, что с ростом угла β от 0 до 3° ширина продольных полосовых 180° доменов катастрофически уменьшается от 0.7 до 0.3 мм, а от 1 до 6° резко увеличивается плотность замыкающих каплевидных доменов от 0 до 40% площади конечного участка образца (рис. 3). Отсюда следует, что при малых углах β (широкие домены) магнитные потери должны возрастать из-за больших скоростей движения доменных границ и вихретоковых потерь, а при больших углах β магнитные потери будут возрастать из-за значительных задержек движения доменных границ на многочисленных замыкающих каплевидных доменах. Измерения магнитных потерь (таблица 1, [3]) на образцах с ребровой текстурой и разной величиной угла β подтвердили эти предположения. При этом выявили оптимальную величину угла β=2–3° (см. рис. 3), соответствующую минимуму потерь энергии в АЭС при перемагничивании [4–7].

Таблица 1 - Магнитные потери $P_{1,7/50}$ Вт/кг монокристаллов сплава Fe-3%Si с ориентациями поверхностей близкими к (110)

Толщина, мм	0.35			0,20		
β°	0	2	4	0	2	4
P при σ=0	1,36	0,90	1,27	1,12	**0,69**	0,85
P при σ=30 МПа	1,13	0,68	1,10	0,95	**0,43**	0,63
ΔP, %	17	24	13	15	37	26

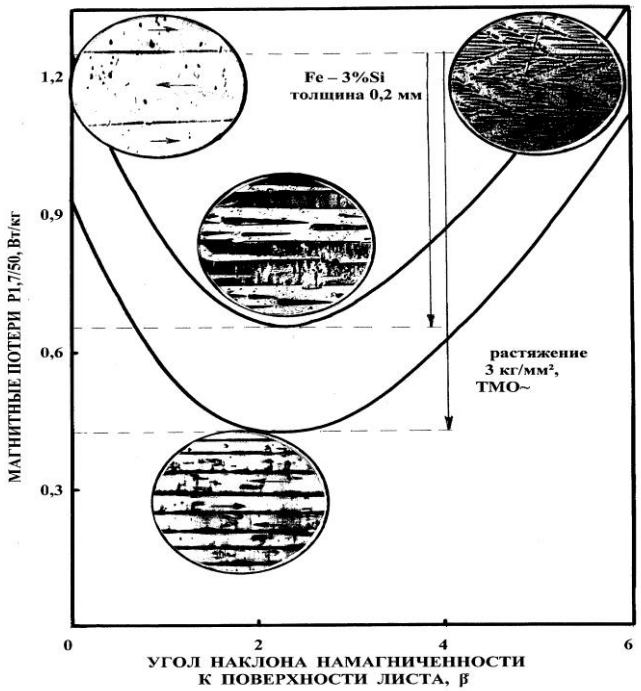


Рисунок 3 - Доменная структура и магнитные потери монокристалла сплава Fe-3%Si при изменении угла β (кривая 1) и последующем приложении растяжения (кривая 2)

Достижение оптимальной магнитной текстуры при промышленном производстве АЭС оказалось возможным при переходе от обычной двухстадийной технологии холодной прокатки и отжигов ленты стали к одностадийной технологии силовой прокатки (обжатие порядка 90%) и высокотемпературного (порядка 1400°С) отжига с участием усиленных ингибиторов в процессе рекристаллизации (технология «Orientcore HI-B») [8–10]. Именно экстремально большие величины технологических параметров и большие финансовые затраты, требуемые для реализации крупномасштабного производства рулонной холоднокатаной АЭС типа HI-B, в настоящее время сдерживают использование новой технологии на металлургических предприятиях во многих странах, включая Россию.

В то же время технология однократной прокатки HI-B обеспечивает в сплаве Fe-3%Si при поле 800 А/м достижение индукции 1,94–1,96 Тл вместо 1,84–1,88 Тл и магнитные потери $P_{1,7/50}$ равные 0,75 Вт/кг вместо 1,05 Вт/кг при двухстадийной технологии [11, 12].

В связи с названными трудностями, все этапы обычной двухстадийной технологии производства стали были подвергнуты исследованиям и перспективной модификации. Одним из этапов этих разработок явилось развитие эффективного способа сужения полосовой доменной структуры АЭС приложением растягивающих напряжений [3, 13]. Одноосные растягивающие напряжения σ, приложенные к АЭС вдоль оси кристаллографической текстуры, создают в ней одноосную магнитную текстуру, дополнительно к имеющейся в материале кристаллографической. Это растяжение уменьшает ширину полосовых 180° доменов, снижая скорости движения их границ и вихретоковую составляющую магнитных потерь, а также уменьшает объём каплевидных замыкающих комплексов с внутиобъёмными 90° доменами поперечной намагниченности (рис. 4), уменьшая задержки движущихся доменных границ и коэрцитивную силу [14].

Установлено, что причина исчезновения замыкающих каплевидных комплексов при продольном растяжении связана с уменьшением объёма их поперечно намагниченных внутриобъёмных частей, а не с поворотом намагниченности в плоскость ленты или сужением основных полосовых доменов, как это ошибочно считалось ранее в работах [15, 16]. Исчезновение замыкающих доменов при продольном растяжении наблюдается даже при неизменной ширине основных полосовых доменов (рис. 4), а энергии упругого растяжения недостаточно для поворота вектора намагниченности. Действительно, величина анизотропии, наведённой растяжением, в данном случае пропорциональна $\lambda_{100}\cdot\sigma$, даже при максимальной величине упругого растяжения σ ~ 200 МПа ($\lambda_{100}\sim 20\cdot 10^{-6}$) даёт значение $4\cdot 10^4$ эрг/см^3, то есть на порядок ниже константы кристаллографической анизотропии. Но, в то же время, **поперечно** намагниченные внутриобъёмные замыкающие домены **при продольном** растяжении будут сдавливаться и при достаточно больших σ могут совсем исчезнуть, вызывая исчезновение и связанных с ними поверхностных каплевидных доменов замыкающих комплексов. Сдавливание поперечно намагниченных внутриобъёмных частей замыкающих комплексов происходит за счёт магнитострикционного растяжения основных доменов.

Отсутствие поворота векторов намагниченности доменов при продольном упругом растяжении экспериментально подтверждает и факт **сохранения** наличия порошкового контраста между соседними основными доменами (то есть наличия вертикальной составляющей вектора намагниченности доменов) при вертикальном подмагничивании кристалла в состоянии, когда замыкающие «капли» уменьшаются и полностью исчезают.

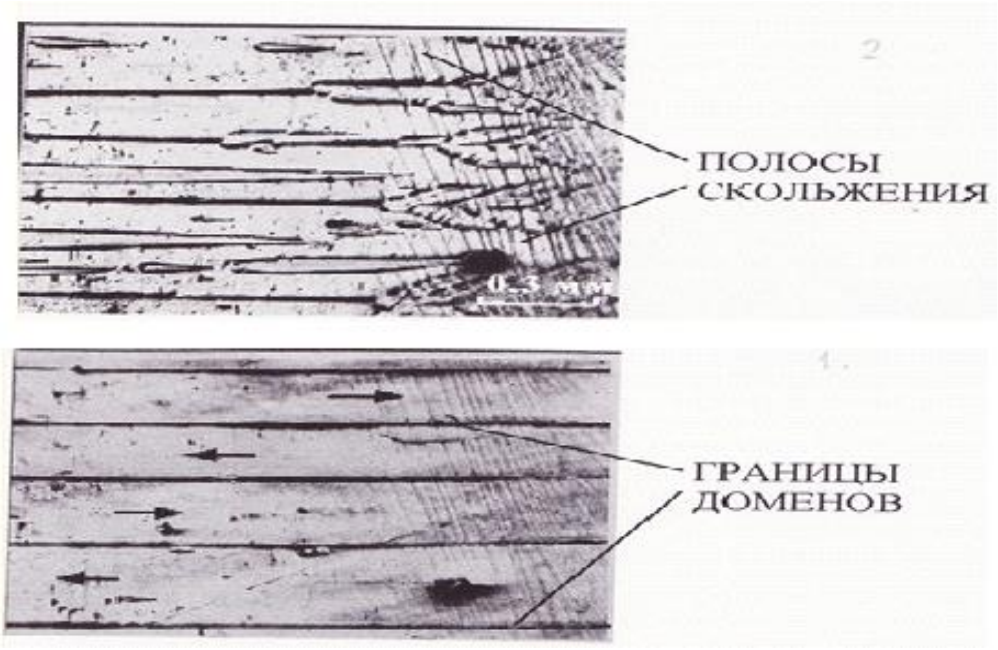


Рисунок 4 - Исчезновение замыкающих доменов каплевидных и поперечно намагниченных при упругом растяжении АЭС вдоль направления [001]. σ ~ 20 МПа. x20

При продольном растяжении АЭС число продольно намагниченных доменов меняется дискретно, за счёт, например, прорастания клиновидных доменов с «обратной» намагниченностью, а не внезапным разделением пополам некоторых доменов, появлением новой отдельной 180° границы посередине продольно намагниченного домена (что же тогда она будет в нём разделять?), как ошибочно считали в работе [17]. Наибольшее снижение магнитных потерь при продольном растяжении достигается в образцах с оптимальной текстурой. Например, растяжение σ=30 МПа ленты сплава Fe-3%Si вдоль оси ребровой текстуры уменьшает магнитные потери $P_{1,7/50}$ в кристаллитах оптимальной ориентации (β=2°) на 24 и 37% при толщинах ленты 0,35 и 0.20 мм соответственно (см. табл. 1).

Упругое растяжение ленты АЭС в заводских условиях создаётся за счёт нанесения на её поверхность неорганических магнитоактивных (растягивающих металл) электроизоляционных покрытий (ЭП). Такие покрытия имеют коэффициент теплового расширения (КТР) меньшей величины (≈ $6 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$), чем КТР стали ($13 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$). После нанесения на ленту при высокой температуре (порядка 800°С) и охлаждения они создают в металле плоскостные растяжения σ~10 МПа.

АЭС с ребровой кристаллографической текстурой (110)[001] обладает анизотропией и механических свойств, например, анизотропией модулей упругости в плоскости ленты. Поэтому величина деформации вдоль и поперёк ленты разная при изотропном плоскостном её растяжении покрытием. При этом в кристалле с ребровой текстурой деформация вдоль оси [001] заметно больше, чем в поперечном [110] направлении, но значительно меньше, чем в случае не плоскостного, а одноосного вдоль [001] растяжения той же величины. Разница между продольной и поперечной составляющими плоскостного растяжения изменяется с изменением величины и вида магнитной анизотропии при изменении кристаллографической ориентации АЭС, а также с изменением способа нанесения ЭП [18].

Домены при плоскостном растяжении

На какую величину уменьшает эффект продольного растяжения присутствие поперечной составляющей в плоскостном растяжении определили по изменениям доменной структуры в модельном эксперименте [19] при замене плоскостного растяжения двухосным растяжением – продольным σ_1 и поперечным σ_2, при разном соотношении между ними (при различных $к=\sigma_2/\sigma_1$).

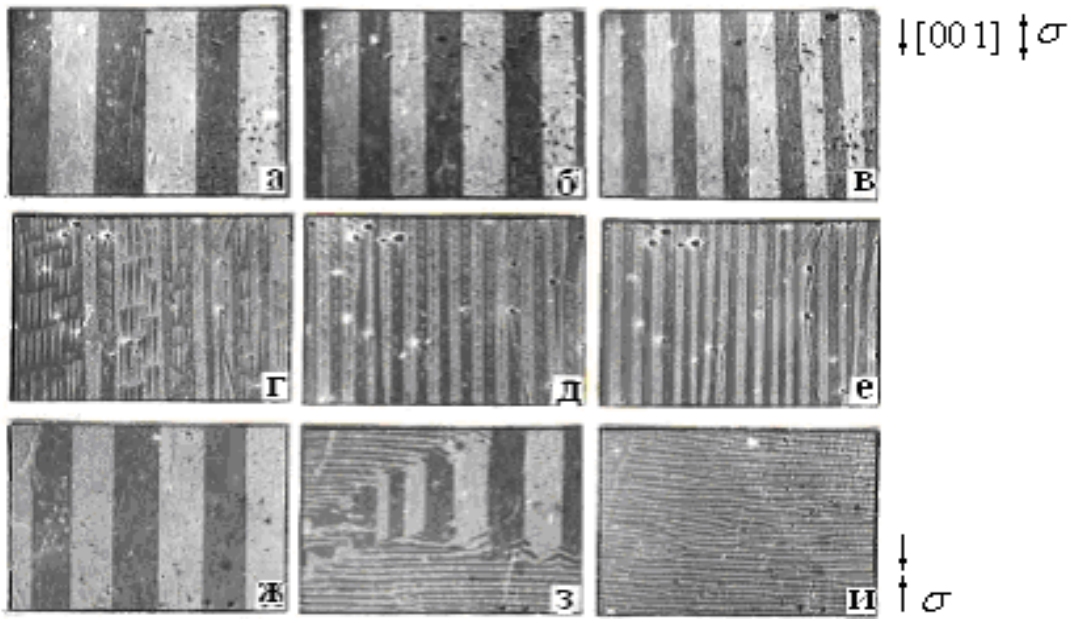


Рисунок 5 а–и - Изменение ДС на поверхности монокристалла (110) (β=0° для а–в, к–и; β=2° для г–е) под действием упругого растяжения (а–е) и сжатия (ж–и) вдоль оси [001]. Величина напряжения σ: а,г,ж–0, б,д,з–5, в,е,и–10МПа.

Как видно из рисунка 5 а, б, продольное растяжение σ_1 в 10 МПа (реально создаваемое магнитоактивным покрытием) уменьшает исходную ширину доменов D=1,1мм почти вдвое (-49%, к=0). При сохранении σ_1=10 МПа приложение и постепенный рост поперечной составляющей (σ_2=10; 15; 20 МПа) значительно изменяет эффект продольной составляющей, меняя исходную ширину доменов на -40, -27, +9% соответственно, а затем при к=2,7 полностью перестраивает их в поперечно намагниченные домены (доменная структура Б) – рис. 5 в–и.

Результаты эксперимента показали, что в кристаллах кремнистого железа, с ребровой кристаллографической текстурой двухосные растяжения в зависимости от величины σ и к=σ_2/σ_1 могут как увеличивать, так и уменьшать ширину доменов. Кроме того, изменяются магнитные потери и магнитострикция λ, обусловленные изменениями магнитной доменной структуры. Например, для стали марки 3408 толщиной 0,30 мм λ изменяется вдоль от $5\cdot10^{-6}$ до $2\cdot10^{-6}$, а поперёк от $11\cdot10^{-6}$ до $20\cdot10^{-6}$.

Определение линейных напряжений в ленте

Величины одноосных продольных растягивающих напряжений σ, создаваемых покрытиями, определяли, согласно [20,21], после одностороннего их стравливания (20% раствор H_2SO_4, 70°С), по величине прогиба ленты s (рис. 6) и другим упругим и линейным параметрам АЭС:

$$\sigma = E\cdot \varepsilon;\ \varepsilon = h / 2\cdot R;\ R= (s^2+L^2/4) / 2s;$$

напряжение $\sigma = E\cdot \varepsilon = E\ h/2R = E\ h\ s / (s^2 + L^2/4)$, где Е-модуль упругости, ε –деформация, h-толщина металла, R-радиус кривизны, L-длина изогнутой ленты по хорде (рис.6).

Вставляя для АЭС величины $E=12\cdot10^3$ кг/мм^2, h=0,2-0,3 мм, L=300 mm, получаем (при h=0,2 мм; s=3,0 mm):

$\sigma=E\cdot\varepsilon=E\cdot h/2\cdot R=12\cdot10^3\cdot0,2/2\cdot3751=2,4/7,50$ =0,32 кг/мм^2=3,2 МПа.

В результате расчёта при разных s получаем следующие σ:

Таблица 2 - Величины напряжений σ, при различных s и h =0,2 мм.

s mm	1,3	1,9	**3,0**	4,5	5,9	7,5	11
Ŕ m	8,65	6	**3,75**	2,5	1,9	1,5	1
σ кг/мм^2	0,14	0,20	**0,32**	0,48	0,63	0,80	1,2

Аналогично, при h=0,3м; s=3,8mm, имеем: σ=**0,60** кг/мм^2=6 МПа.

В результате расчёта для разных s получаем следующие σ:

Таблица 3 - Величины напряжений σ, при различных s и h=0,3 мм

s mm	1,3	1,9	**3,8**	4,5	5,6	7,5	11
Ŕ m	8,65	5,9	**2,96**	2,5	2	1,5	1
σ кг/мм^2	0,21	0,30	**0,60**	0,72	0,9	1,2	1,8

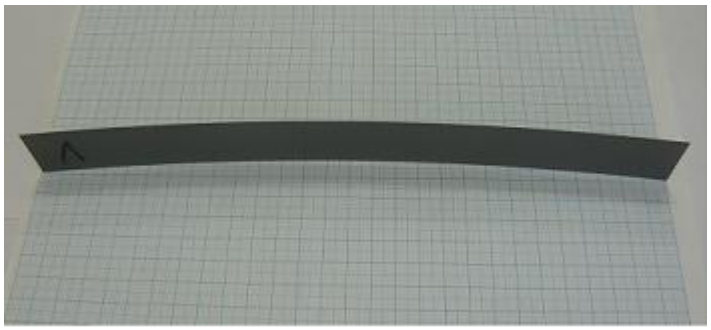
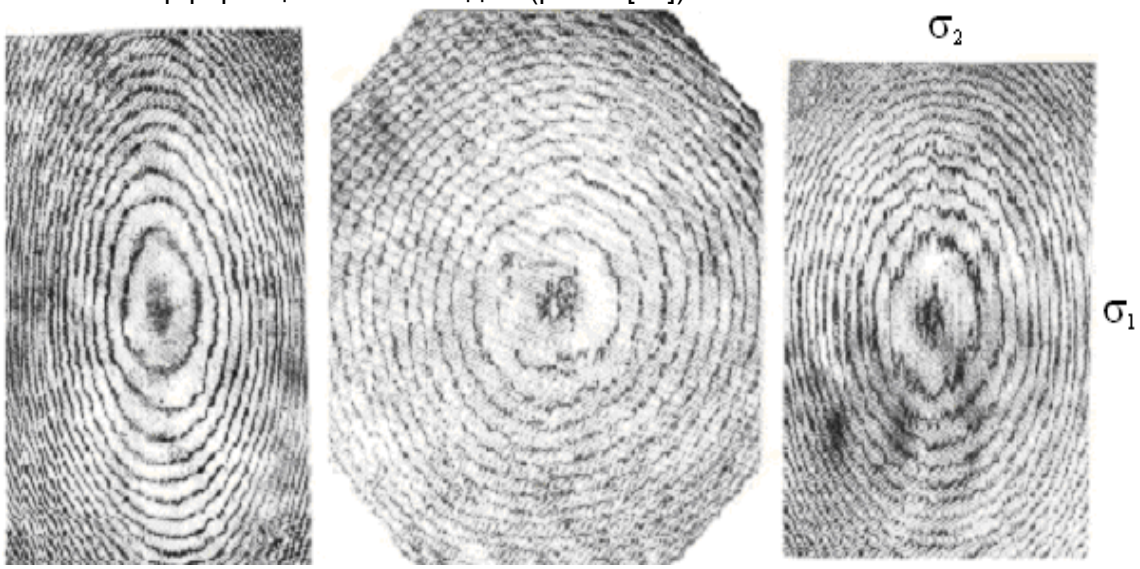


Рисунок 6 - Метод определения стрелы прогиба s ленточного образца стали с помощью мерной сетки

Удаление ЭП с одной стороны пластинчатого образца АЭС приводит к его локальному прогибу так, что вогнутой становится поверхность без покрытия, т.е. ЭП наводит в металле растягивающие макронапряжения.

Определение плоскостных напряжений в пластине

Для пластинчатого образца АЭС представление об особенностях формирования напряжений, создаваемых ЭП, можно получить при исследовании кривизны интерференционным методом (рис. 7 [22])



а б в

Рисунок 7 - Интерференционные картины, характеризующие прогиб пластин АЭС в результате применения ЭП на одной стороне ЭС: а– сталь марки НІ–В; б–3405; в–М6Т. L=10 мм

Направления α в плоскости листа, вдоль которых радиусы кривизны R_α принимают экстремальные значения, то есть наибольший и наименьший диаметры темных интерференционных полос в форме эллипсов, являются главными осями тензора изучаемых напряжений σ_{ij} (деформаций ε_{ij}). Из рис. 7 видно, что промышленные ЭП создают в металлической матрице напряжения $\sigma_{ij,}$ имеющие вид плоского напряженного состояния. Об этом свидетельствует «замкнутость» полос интерференции, главные напряжения деформированного состояния ориентированы вдоль σ_1 и поперек σ_2 НП.

Для расчета главных напряжений σ_1 и σ_2 через радиусы кривизны пластин анизотропной электротехнической стали, измеряемые вдоль (для R_1) и поперёк (для R_2) НП (рис. 8), можно применить следующие формулы:

$$\sigma_1=h_м/3[(C_{11}-(2C^2_{12}/C_{11}+C_{12}+2C_{44}))1/R_1+(4C_{12}\cdot C_{44}/C_{11}+C_{12}+C_{44})\cdot 1/R_1];$$
$$\sigma_2=h_м/3[(4C_{12}C_{44}/C_{11}+C_{12}+2C_{44})\cdot 1/R_1+(4C_{44}(C_{11}+C_{12})/C_{11}+C_{12}+2C_{44})\cdot 1/R_2]$$

где С – главные упругие постоянные сплава Fe-3%Si, согласно [22], h–толщина пластины.

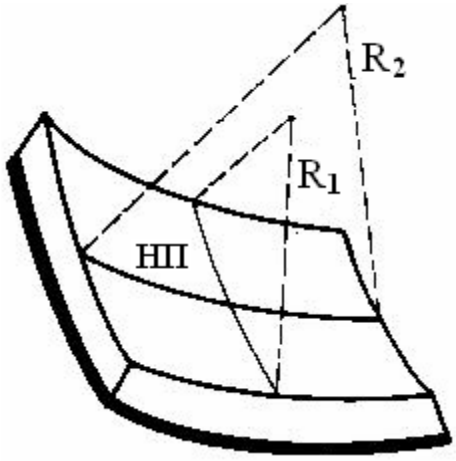


Рисунок 8 - К определению радиусов кривизны пластины

Таблица 4 - Результаты определения механических напряжений методом измерения прогибов полос АЭС с покрытием на одной стороне, создаваемых ЭП в сталях разных марок $(0\bar{1}1)$ <100>.

Марка стали	$h_{м,\ м}$	$R_{1,\ м}$	$R_{2,\ м}$	σ_1, кгс·мм$^{-2}$	σ_2, кгс·мм$^{-2}$	$k=\sigma_2/\sigma_1$
HI-B	0,330	2,06	6,10	1,04	1,11	1,07
М6Т	0,320	2,95	6,20	0,75	0,90	1,20
3405, ЭП 1-го типа	0,307	3,49	5,19	0,68	0,89	1,31
3405, ЭП 2-го типа	0,310	5,63	5,02	0,52	0,80	1,54

В таблице 4 представлены данные, полученные при измерении прогибов ЭС размерами 90х0,35 при ширине 15–10 мм с длинной стороной вдоль и поперек НП, при одностороннем удалении ЭП. Значения R_1, вычисленные по картинам интерференции (рис. 7), отличались от аналогичных величин R_i, определяемых на полосах (табл. 2) не более чем на 15%.

Из таблицы 3 следует, что электроизоляционные покрытия формируют отличающиеся между собой напряженно-деформированные состояния в листах АЭС с ребровой текстурой. В частности, в японской стали марки HI-B промышленное ЭП создает в металлической матрице деформированное состояние высокой степени анизотропии в плоскости листа ($R_2:R_1=\varepsilon_1:\varepsilon_2\approx 3{,}0$). Соответствующее ему плоскостное напряженное состояние близко к изотропному растяжению ($\sigma_1\approx\sigma_2$), а сами напряжения в плоскости листа ($\sigma_\alpha=\sigma_1\cos^2\alpha+\sigma_2\sin^2\alpha$) отличается наибольшей величиной ($\sigma_\alpha\approx 1$кгс·мм$^{-2}$), для исследуемой группы покрытий 1-го типа. Отметим, что промышленные ЭП на стали средних марок, с меньшей текстурой – М6Т зарубежного производства и на АЭС марки 3405 (НЛМЗ) создают в металле деформации растяжения ε_{ij} с компонентой ε_1 примерно в 2 раза больше, чем ε_2. Для напряжений, создаваемых этими покрытиями, характерна меньшая величина, чем в случае с HI-B,

для всех без исключения направлений α в плоскости листа ($\sigma_\alpha \approx 0{,}8$ кгс·мм$^{-2}$), а также заметное превышение компоненты σ_2 (поперёк НП) над компонентой σ_1 (вдоль НП), $R=\sigma_2/\sigma_1=1{,}2–1{,}3$.

Применение магний-фосфатного ЭП 2-го типа на ЭС, марки 3405 (НЛМЗ), практически не улучшали её магнитные свойства. Данное ЭП, как видно из таблицы 4 и рис.7, деформирует металл практически одинаково по всем направлениям в плоскости листа ЭС ($R_2 \approx R_1$). Создаваемые таким покрытием растягивающие напряжения в стали характеризуются выраженной анизотропией (R=1,54) в плоскости листа, когда σ_2 превышает σ_1 примерно в 1,5 раза.

Дальнейшие исследования причин возникновения напряжений, вызываемых нанесением соответствующих покрытий, обладающих заметной анизотропией в плоскости листа [18], может представлять интерес в связи с разработкой магнитоактивных ЭП, для дальнейшего совершенствования физических свойств изотропных и мало текстурованных ЭС.

С учётом необходимости большой разности КТР металла и покрытия, коррозионной и тепловой стойкости, временной стабильности состава раствора и высокой адгезии покрытия к металлу были созданы растворы различного химического состава, наносимые на ленты сплавов методом растворной керамики. Наиболее эффективными оказались растворы для стали на основе борсодержащих магний-фосфатов [23] с КТР ~ $6 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ и низкотемпературные растворы для аморфной магнитомягкой ленты – на основе калиевых алюмо-фосфатных оксидов [24].

На заключительном этапе производства высоко текстурованной АЭС с электроизоляционным покрытием следует поперечно–полосовая локально-лазерная обработка её поверхности [25, 26]. Оно приводит к снижению магнитных потерь в АЭС на 10–25% в зависимости от степени совершенства кристаллографической текстуры. Этот вид обработки АЭС также требует детальных исследований для повышения его эффективности и нахождения путей обеспечения его термической стабильности [27–29].

Заключение

В результате исследования перестройки доменной структуры и поведения физических свойств в магнитомягких анизотропных сплавах под воздействием магнитоактивных электроизоляционных покрытий развиты представления о непосредственной их связи с магнитоупругим состоянием поверхностных и внутриобъёмных слоёв материала. Показана определяющая роль степени совершенства ребровой текстуры и необходимость её усиления с приближением к оптимальному виду. Определены условия оптимизации электромагнитных и магнитострикционных свойств магнитомягких материалов разработанными эффективными отечественными ЭП. Установлена необходимость создания новых ЭП с оптимальным распределением растягивающих напряжений в плоскости листа. Выявлена перспективность дальнейшего модифицирования структуры поверхностных и внутриобъёмных слоёв в анизотропных и изотропных ЭС. Из полученных результатов следует, что деформационно-текстурующие воздействия являются одним из наиболее эффективных путей для оптимизации структуры электротехнических сталей и их применение перспективно в дальнейших исследованиях и разработках.

Работа выполнена в рамках ГЗ по темам «Магнит» №АААА-А18-118020290129-5, «Диагностика» №АААА-А18-118020690196-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пудов В.И., Драгошанский Ю.Н. Физические основы формирования доменной, кристаллической структур и свойств в Fe-Si, Fe-Si-B сплавах и магнитопроводах при термомагнитных и лазерных воздействиях. // Актуальные проблемы прочности: монография. В 2-х т. Т.2. – Гл.10. – С. 182–205. / Под ред. В.В. Рубаника / – Витебск: УО «ВГТУ». 2018. – 512 с.

2. Драгошанский Ю.Н., Пудов В.И. Магнитоструктурный анализ распределения доменной структуры в ленточных ферромагнетиках. // Актуальные проблемы

прочности: монография. В 2-х т. Т.1. – Гл.19. – С. 251–265. / Под ред. В.В. Рубаника / – Витебск: УО «ВГТУ». 2019. – 324 с.

3. Драгошанский, Ю.Н. Влияние кристаллографической ориентации и упругой деформации на электромагнитные потери монокристаллов Fe-3%Si. / Ю.Н. Драгошанский, В.А. Зайкова, Е.Б. Хан. /\ Труды Международной конференции по магнетизму МКМ-73. Москва: «Наука». – 1974. – Т.4. – С. 518–522.

4. Драгошанский, Ю.Н. Зависимость магнитных потерь в кристаллитах кремнистого железа от кристаллографической ориентации их поверхности / Ю.Н. Драгошанский, В.А. Зайкова, Е.Б. Хан, А.З. Векслер // ФММ. – 1972. – Т. 34. – №5. – С. 987–994.

5. Драгошанский, Ю.Н. Влияние совершенства кристаллографической текстуры (110)[001] на величину электромагнитных потерь в трансформаторной стали. / Ю.Н. Драгошанский, Н.К. Есина, В.А. Зайкова. // ФММ. – 1978. – Т.45. – №4. – С.723–728.

6. Shilling, J.W. Orientation dependence of domain wall spacing and losses in

3-percent Si-Fe single crystals. / J.W. Shilling, W.G. Morris, M.L. Osborn, P.Rao.// IEEE Trans. Mag. – 1978. – V.14. – №3. – P.104–111.

7. Nozawa, T. Relationship between total Losses under tensile stress in 3 percent Si-Fe single crystals and their orientations near (110)[001]. / T. Nozawa, T. Yamomoto, Y. Matsuo, Y. Ohya. // IEEE Trans Mag. – 1978. – V.14. – №4. – P.252–257.

8. Nakashima, S. 0,23 mm thick highpermeability grain oriented Si-steel. / S. Nakashima, R. Takashima, K. Kuroki, M. Harada. // IEEE Trans Mag. – 1982. – V.18. – №6. – P.1511–1515.

9. Takahashi, N. Production of very low core loss grain-oriented silicon steel. / N. Takahashi, Y. Ushigami, M. Yabumoto, Y. Suga, H. Kobayashi, T. Nakayama, T. Nozawa. // IEEE Trans Mag. – 1986. – V.22. №6. – P.490–495.

10. Nozawa, T. / Magnetic properties and domain structures in domain refined grain-oriented silicon steel (invited). // T. Nozawa, – Y. Matsuo, – H. Kobayashi, – K. Iwayama, – N. Takahashi. // J. Appl. Phys. – 1988. – V.63. – №8. – P.2966–2970.

11. Iwayama, K. 7–mil–thick high–permeability grain-oriented silicon steel sheet. / K. Iwayama, K. Ueno, Y. Yoshitomi. // J. Appl. Phys. – 1988. – V.63. №8. – P.2971–2973.

12. Nozawa, T. Magnetic properties and Dynamic domain behavior in grain-oriented 3%Si-Fe. / T. Nozawa, M. Mizogami, H. Mogi, Y. Matsuo. // IEEE Trans Mag. – 1996. – V.32. – №2. – P.572–589.

13. Драгошанский, Ю.Н. Влияние упругого растяжения на доменную структуру кристаллов кремнистого железа и кобальта. / Ю.Н. Драгошанский, Я.С. Шур, В.А. Зайкова. // ФММ. – 1968. – Т.25. №2. –С.289–297.

14. Драгошанский, Ю.Н. Влияние растягивающих напряжений на магнитные характеристики современной анизотропной электротехнической стали. / Ю.Н. Драгошанский, Г.С. Корзунин, М.Б. Мельников, А.И. Пятыгин, В.К. Чистяков. // ФММ. – 2006. – Т.101. – №4. – С.359–365.

15. Шур, Я.С. О влиянии упругих напряжений на магнитную структуру кристаллов кремнистого железа. / Я.С. Шур, В.А. Зайкова. // ФММ. – 1958. – Т.6. – №3. – С.545–555.

16. Я.С. Шур. О магнитной структуре ферромагнетиков. // Материалы Всесоюзного совещания «Магнитная структура ферромагнетиков». –Новосибирск: – СО АН СССР. – 1960. – 252 с.

17. Киренский, Л.В. Динамика доменной структуры в кристаллах кремнистого железа. / Л.В. Киренский, В.Д. Дылгеров, М.К. Савченко. // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1957. – Т.21. – №8. –С.1168–1169.

18. Ю.Н. Драгошанский, Л.М. Шейко, Я.С. Шур. Способ изготовления тонкой ленты электротехнической стали. – Авт. свид. РФ № 1334720 – 1987. Бюл. 30.

19. Драгошанский, Ю.Н. Влияние плоскостных растяжений на доменную структуру и магнитные свойства кремнистого железа. / Ю.Н. Драгошанский, Л.М. Шейко. // Известия АН СССР. Серия физическая. 1985. – Т.49. – №8. – С.1568–1572.

20. Иванченко., О.Н. Расчёт напряжений при изгибе полосы из текстурованной электротехнической стали. / О.Н. Иванченко. // Электротехническая промышленность. // М.: Информэлектро. – 1979. – **Т.**93. – №1. – С.5–7.

21. Шейко, Л.М. Исследование напряжений, создаваемых электроизоляционным покрытием в листе электротехнической стали с ребровой текстурой. / Л.М. Шейко, О.Н. Иванченко, Л.С. Червонев, Ф.Д. // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1982. – Т.46. – №7.– С.1427–1430.

22. Г. Шульц. Металлофизика. – М.: Мир. – 1971. – 509 с.

23. Ханжина, Т.А. В.И. Бамбуров, Ю.Н. Драгошанский, З.Н. Власова, И.В. Бесчеревных, В.А. Алексеев. Раствор для нанесения магнитоактивного электроизоляционного покрытия на сталь и способ его получения. Авт. свидет. СССР №1608243–1990. Бюл. 43.

24. Т.А. Ханжина, В.И. Бамбуров, Ю.Н. Драгошанский. Суспензия для получения изоляционных покрытий на аморфную электротехническую сталь. А. с. СССР №1680412–1991. Бюл. 23.

25. Соколов, Б.К. Структурные барьеры и снижение магнитных потерь в анизотропных электротехнических сталях. Соколов, Б.К., Драгошанский Ю.Н. ФММ. 1991. №1. С.92–102.

26. Соколов, Б.К. Лазерная обработка электротехнических материалов. / Б.К. Соколов, В.В. Губернаторов, Ю.Н. Драгошанский, Б.П. Яценко. // Сталь. – 1996. – №5. – С. 63–66.

27. Соколов, Б.К. Оптимизация локальной лазерной обработки электротехнической стали феррозондовым методом. / Соколов Б.К., Реутов Ю.Я., Пудов В.И., Драгошанский Ю.Н., Губернаторов В.В., Смирнов С.В., Юдин А.М., Яценко Б.П. // Дефектоскопия. – 2003. – №3. – С. 54–61.

28. Драгошанский, Ю.Н. Улучшение магнитных свойств анизотропных магнитомягких материалов лазерной обработкой и контроль её эффективности. / Драгошанский Ю.Н., Соколов Б.К., Пудов В.И., Реутов Ю.Я., Тиунов В.Ф., Губернаторов В.В. // ДАН, серия физическая – 2003, – Т.391. – № 1. – С.44–46.

29. Пудов, В.И. Эффект примесной термостабилизации зон лазерного воздействия на анизотропные магнитомягкие материалы. / В.И. Пудов, Ю.Н Драгошанский. // Доклады РАН. Серия Техническая физика. – 2013. Т.453. – №2. – С. 159–161.

Глава 30 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ РЕЗАНИЯ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА АЛМАЗНЫМ ИНСТРУМЕНТОМ

Бабич В.Е.
Университет гражданской защиты МЧС Беларуси,
г. Минск, Беларусь
babich83@mail.ru

Алмазные отрезные круги широко используются для резания бетонных, железобетонных блоков, панелей, плит и т.д. Эффективность алмазоабразивной обработки при прочих равных условиях определяется производительностью процессов резания и удельным расходом алмазов [1].

Как правило, наибольшая, в том числе и экономическая эффективность резания алмазными кругами достигается при обработке одного, или нескольких материалов: с близкими значениями физико-механических характеристик. Изменение физико-механических характеристик материала, например, при старении бетона, влияет на производительность резания и экономические показатели процесса. Значительные объемы использования отрезных алмазных кругов в строительстве, горной промышленности, машиностроении, способствовали тому, что производители алмазного отрезного инструмента (кругов) и оборудования начали производить инструмент, адаптированный не только для обработки одного вида материала, но и типа оборудования [2].

Однако, существуют условия в которых экономическая эффективность алмазных отрезных кругов не является приоритетным перед производительностью обработки и универсальностью инструмента – его способностью обрабатывать несколько материалов: бетон, железобетона, стали, чугуна и композиций на их основе. Область таких условий спасательные работы при ликвидации чрезвычайных ситуаций, когда от оперативности действий спасателей зависит жизнь людей, а также объемы поврежденного имущества.

Принято считать, что эффективность алмазоабразивной обработки, в том числе и экономическая достигается в определенном диапазоне режимов обработки, т.е. режиме «самозатачивания», когда изнашивание связки алмазосодержащего композиционного материала протекает со скоростью достаточной для поддержания определенной концентрации алмазных зерен на ее поверхности, вместо разрушенных, выкрашившихся и изношенных, что в свою очередь обеспечивает постоянные значения режущей способности инструмента [3]. Эти режимы коррелируют с характеристиками алмазосодержащего материала (концентрацией алмазных зерен, твердости связки, коэффициента трения, алмазосодержания и т.д.), которые в ряде случаев определить затруднительно.

Так как бетон является композиционным материалом, в котором связующим являются цементная основа и наполнители, размеры и состав которых варьируются в широких диапазонах, то и режимы его обработки будут различаться, несмотря на то, что результирующим механизмом его изнашивания являются хрупкое разрушение [4].

Основные стадии моделей разрушения бетона при алмазоабразивной обработке базируется на данных исследований разрушения природных камней (гранита, мрамора и т.д.) при царапании единичным алмазным зерном [5-8]. Модели включают три стадии: протекающие перед режущей кромкой зерна, под зерном, и за зерном (рисунок 1) [5-7].

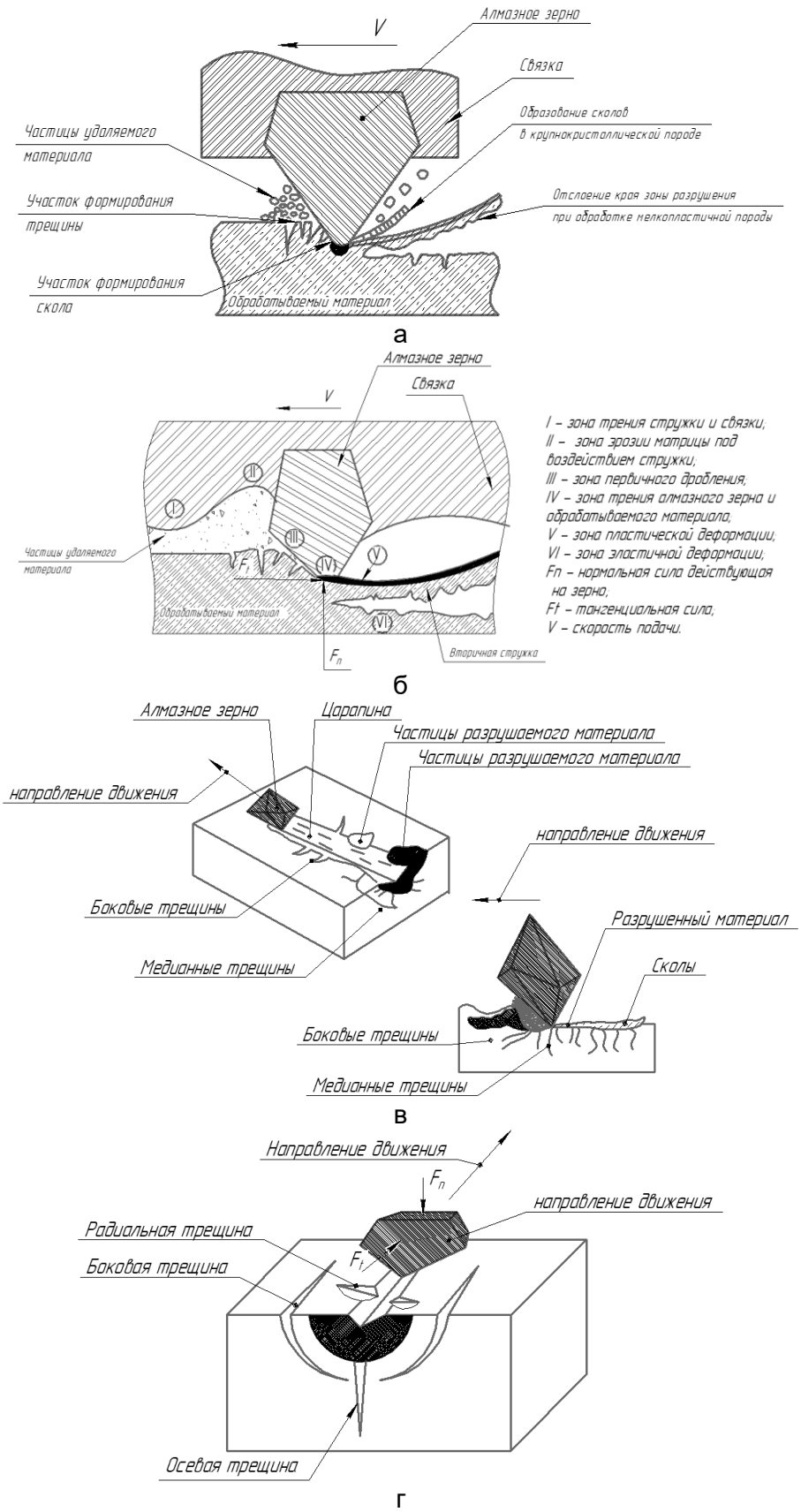


Рисунок 1 – Модели разрушения материалов а) для природного камня [5,6], б) для натурального камня [8], в) для мрамора [6], г) для хрупких материалов [7]

Перемещение режущей кромки в бетоне приводит к возникновению напряжений сжатия деформации и образованию в бетоне микротрещин, и затем разрушение на отдельные частицы. Слой, расположенный под зерном, деформируется под действием

высокого давления. Последующие снижение давления при разгрузке приводят к формированию сети микротрещин и разрушению дефектного слоя бетона и множественным сколам. В области режимов обработки с малыми нагрузками (малые подачи и нагрузки) возможно пластическое перемещение материала, о чем свидетельствует гладкая поверхность царапин [7]. Увеличение нагрузок на обрабатываемую поверхность приводит к образованию боковых и радиальных трещин, разрушению образовавшегося трещиноватого (дефектного) слоя [9, 10].

В первом приближении модель резания бетона алмазоабразивным кругом адекватно отражает результирующий механизм изнашивания - хрупкое разрушение, так как разрабатывалась на основе данных по царапанию природных камней, физико-химические характеристики которых (кварц, мрамор, гранит) близки к характеристикам цементов и наполнителей [11]. В рассматриваемых моделях пренебрегают влиянием гетерогенной структуры бетонов, размерами частиц наполнителей, которые могут иметь более высокие физико-химические характеристики чем модельные материалы.

Моделей адекватно описывающих изнашивание железобетона при резании алмазоабразивным кругом не создано. В основном модели изнашивания железобетона создавались на основе данных исследований процессов царапания единичным алмазным зернам образцов стали, бетона и в меньшей степени железобетона [11, 12]. При царапании единичным алмазным зерном стали силы резания больше, чем в случае резания бетона из-за более высокой твердости и более низкой прочности бетона на изгиб.

При царапании железобетона алмазные зерна подвергаются воздействию более высоких динамических нагрузок чем в случае бетона, однако их проявления, и влияние на процесс резания отмечено не было [12,13]. Повышенный износ алмазных зерен при обработке участков арматуры и бетона обусловлены процессами трения и повышением механических напряжений. Нормальные силы резания при обработке армированного участка выше (~150%) чем при обработке неармированного участка бетона. Удельный расход алмаза при обработке железобетона в два раза больше чем при обработке бетона [14].

Изнашивание стали при царапании единичным алмазным зерном сопровождается следующими процессами: микрофрезерованием (образование стружки), микроцарапание, микровытеснением, микровыдавливанием (рисунок 2) [15]. В представленной модели не учитывается изменение формы алмазного зерна в течение цикла резания, форма зерна упрощена.

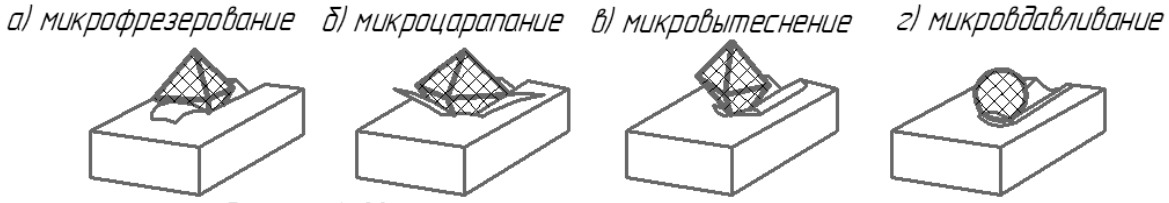


Рисунок 2 Механизмы разделения при резании согласно

В рассматриваемых моделях в рамках представлений о механизмах хрупкого разрушения и абразивного изнашивания описаны стадии процессов резания алмазноабразивными кругами образцов бетона и стали. Создание подобным образом модели резания железобетона даже в рамках представлений о последовательно протекающих стадиях резания бетона и арматуры, не представляется возможным: оба процесса описываются различными механизмами оказывают взаимное влияние на протекание каждой стадии. Процессы изнашивания бетона, железобетона при резании алмазоабразивными кругами описываются более сложными механизмами, чем это следует из представлений о механизмах резания единичным алмазным зерном. Анализ морфологий поверхностей изнашивания сегментов алмазоабразивных кругов, бетона, стали данные о значениях производительности обработки и ее изменении процесса резания позволяют получить более подробные сведения о процессах протекающих при резании бетона, железобетона, стали алмазными кругами.

Исследования процессов протекающих при резании образцов бетона, железобетона и стали (композиция сталь-утеплитель-сталь) алмазными отрезными кругами (350х3,5х25,4) с концентрацией алмазных зерен – 100%, фракции 500/400 мкм, проводили на отрезном станке De Walt D2870 оснащенного системами управления частотой вращения круга и нагрузки на отрезной круг.

Образцы бетона и железобетона представляют собой блоки размерами 150х50х200 мм из бетона марки М300. В железобетонных блоках использовалась арматура (марки А500С, сталь Ст3сп) диаметром 12 мм.

Образцы композиций имели толщину 44 мм и состояли из двух стальных листов (сталь 45) толщиной 2 мм между которыми расположен слоя полиуретан толщиной 40 мм. Образцы стали имитировали композицию образующуюся при разрезании входной двери.

Резание образцов бетона, железобетона композиции сталь-полиуретан-сталь проводили при нагрузке на круг 90-140 Н (таблицы 1-3).

Таблица 1 - Резание бетона

Нагрузка на алмазный круг, Н	Затраченное время, с				
	1	2	3	4	5
90	98	107	101	102	104
100	85	83	87	85	85
110	74	80	82	80	85
120	64	64	62	67	68
130	67	66	68	72	71
140	74	79	79	83	84

Таблица 2 - Резание железобетона

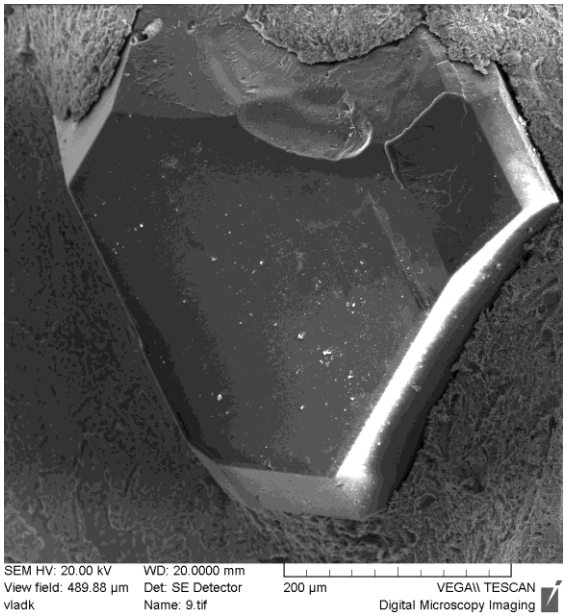
Нагрузка на алмазный круг, Н	Затраченное время, с				
	1	2	3	4	5
90	148	134	139	144	136
100	131	134	128	139	140
110	107	121	109	114	115
120	94	99	93	102	99
130	72	74	79	80	77
140	105	97	99	91	109

Таблица 3 - Резание композиции материалов входящих в состав входной двери (размеры 2х40х2 (металлический лист 2 мм, полиуретан 40 мм, металлический лист 2 мм). Длина реза 500 мм, глубина 44 мм

Нагрузка на алмазный круг, Н	Затраченное время, с				
	1	2	3	4	5
90	124	148	149	169	186
100	119	127	134	146	153
110	112	17	128	132	149
120	91	96	103	122	141
130	79	97	106	112	128
140	82	94	102	108	113

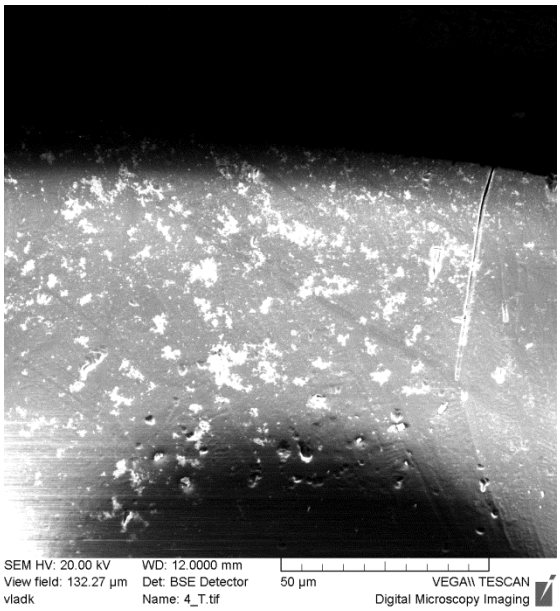
При резании бетона, железобетона, композиции сталь –полиуретан-сталь, увеличение нагрузки сопровождается увеличением производительности обработки вне зависимости от количества резов (таблицы 1-3). Увеличение количества резов при обработке бетона с постоянной нагрузкой не приводит к существенному изменению производительности резания (таблица 1). Увеличение числа резов при резании железобетона и композиции сталь-полиуретан-сталь, при постоянных значениях нагрузок сопровождается снижением режущей способности круга (таблицы 2,3).

Анализ морфологий поверхностей изнашивания поверхности сегментов после обработки бетона и железобетона показал, что образование сколов на отдельных зернах отмечается уже после первого реза, вне зависимости от величины нагрузки (рисунок 3).

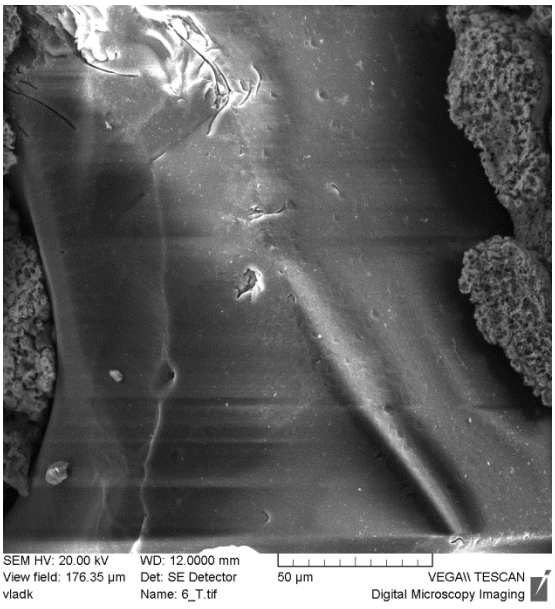


а

б

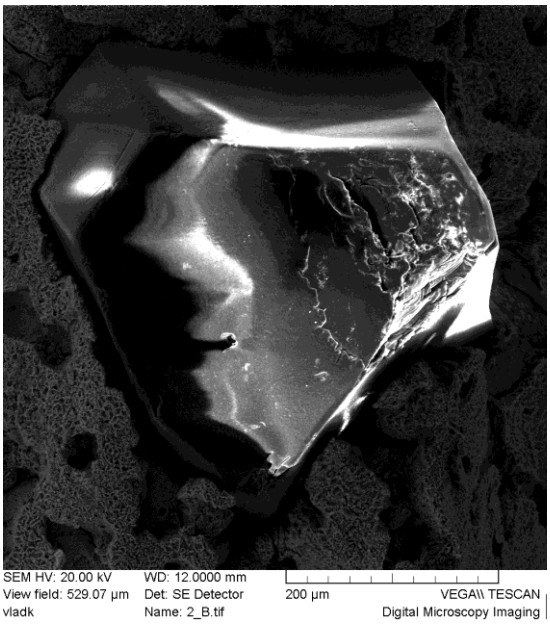


в



г

д

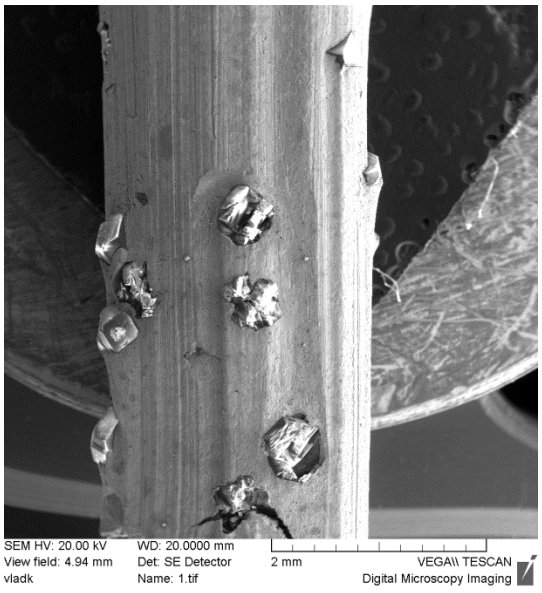


е

Рисунок 3 – Морфология поверхностей износа сегментов после обработки железобетона (а,е) и бетона (б,в,г,д) а – после первого реза; б, в – после пяти резов; г,д,е – после пяти резов и термохимической обработки

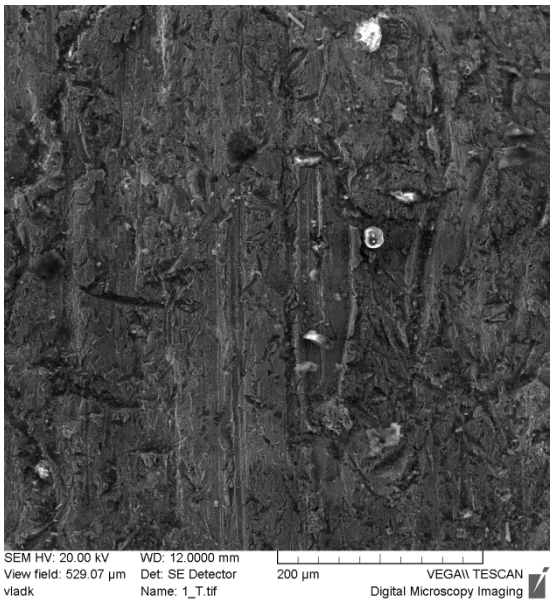
После 5 резов на поверхности сегментов появляются следы от выкрашившихся алмазных зерен, часть зерен разрушена полностью, либо частично (рисунок 3,б).

Начальные стадии разрушения алмазных зерен проявляются в форме трещин, а также единичных и множественных микротрещин которые выявляеются после химико-термической обработки сегментов (рисунок 3 в,г). На поверхности связки сегментов присутствуют макро и микрорельеф (рисунок 4 а,б).

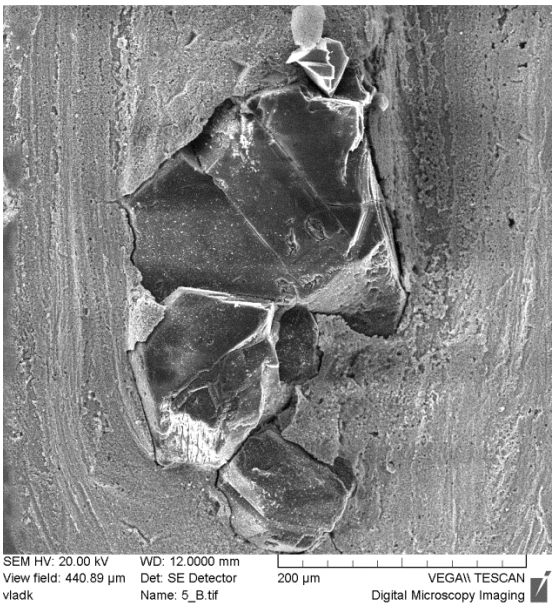


а

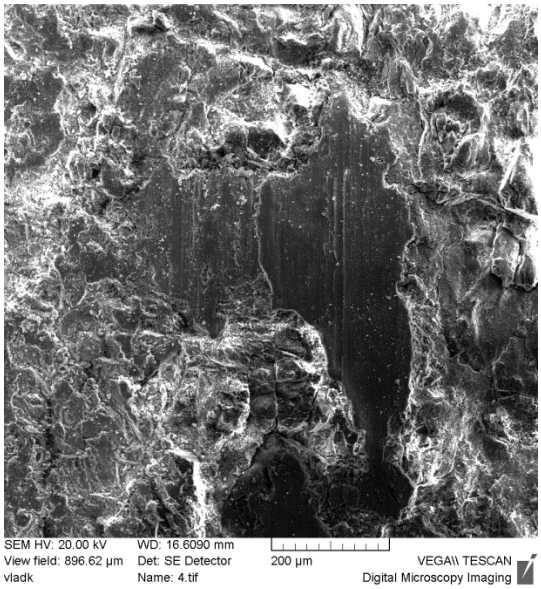
б



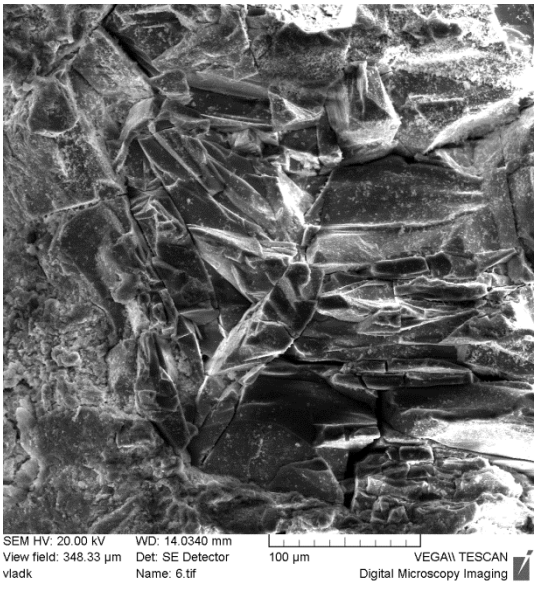
в



г



д



е

Рисунок 4 – Морфология поверхностей износа связки (а,б,в,г) и бетона (д,е)
а – после пяти резов железобетона; б – после первого реза бетона; в – после первого реза железобетона; г – после пяти резов железобетона; д – боковые поверхности реза бетона; е – торцевая поверхность реза бетона

Макрорельефы сформированы гребнями расположенными за режущей гранью (вершиной) алмазных зерен и впадин между ними (рисунок 4а). Микрорельеф на их поверхности представляет собой совокупность выступов и борозд, ориентированных в направлении обработки, и борозд с иными ориентациями (рисунок 4б). Характерными элементами микрорельефа на поверхности связки после обработки железобетона является присутствие округлых частиц продуктов износа, морфологически связанных с связкой (рисунок 4в).

После обработки железобетона на поверхности сегментов отмечен и микрорельеф состоящий из выступов с округленными вершинами и впадинами, ориентированными в направлении обработки (рисунок 4 г).

Микрорельефы поверхностей изнашивания бетона на торцовой стороне реза представляют собой множество выступов с плоскими и острыми вершинами разделенных впадинами. Микрорельефы на боковых поверхностях реза представлены участками с плоскими поверхностями, на которых присутствуют борозды

ориентированные в направлении обработки и участками их выступов с сглаженными вершинами и впадинами между ними (рисунок 4 д,е). Микрорельефы на поверхности изнашивания стали представляют собой множество гребней с сглаженными и острыми вершинами и впадинами между ними, ориентированными в направлении обработки (рисунок 5, а).

Продукты износа стали в форме округлых частиц расположены как на поверхности гребней, так и в бороздах (рисунок 5 а,б). После обработки стали на участках поверхности сегментов (как на алмазных зернах, так и на связке) присутствуют продукты износа стали в форме пленок и микростружки (рисунок 5 в,г). На поверхности алмазных зерен, продукты износа стали представляют собой островки пленки и округлые частицы. Как пленка так и частицы продуктов износа стали преимущественно состоят из железа и кислорода (Fe = 23-35 мас об. %).

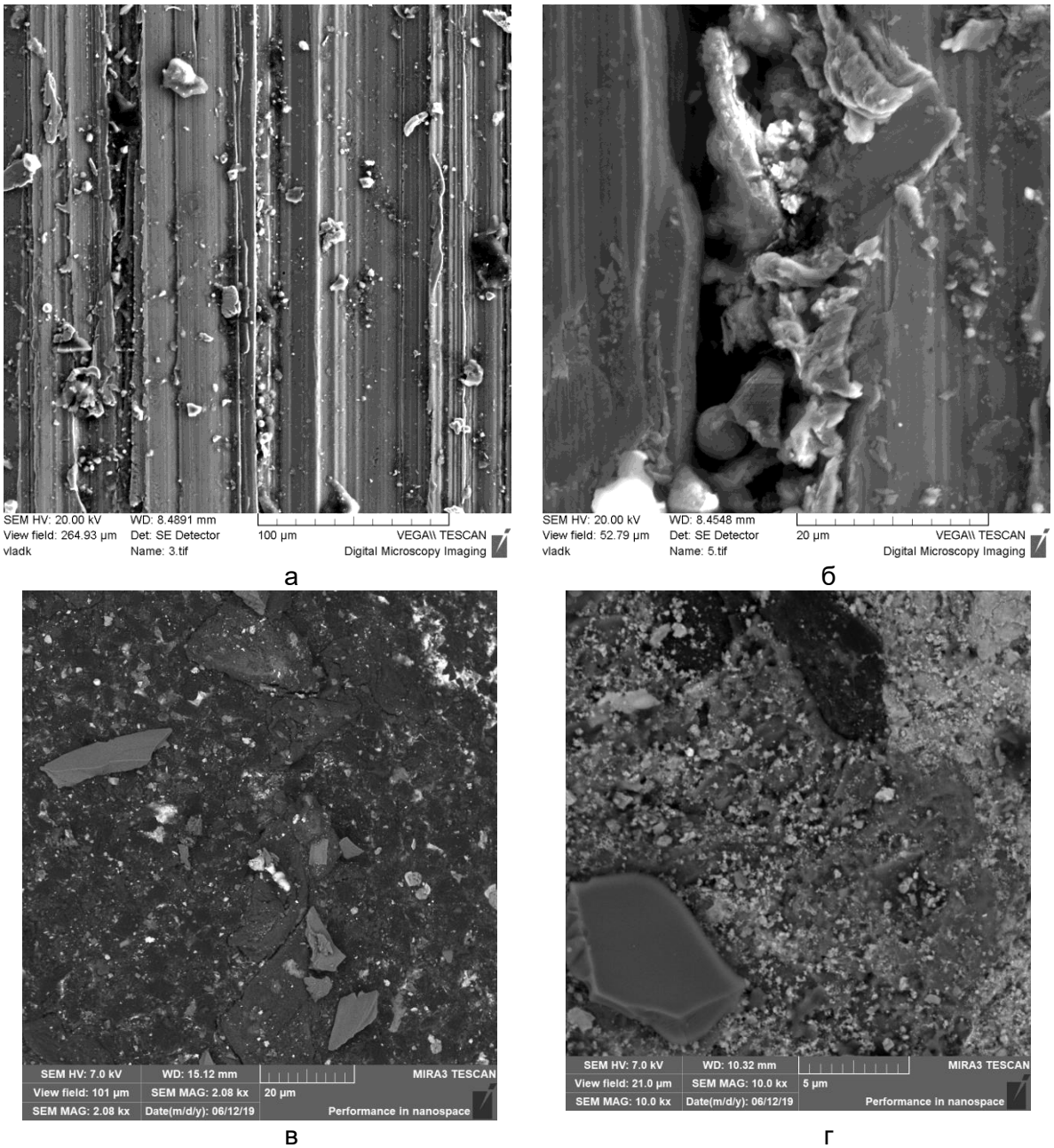


Рисунок 5 – морфология поверхностей износа стали (а,б) сегмента (в,г), при обработке стали (композиции)

а - морфология поверхности стали; б – морфология продуктов износа стали;
в – морфология поверхности связки; г – морфология поверхности алмазного зерна

Анализ морфологий поверхностей износа на торцевой и боковой сторонах реза показывает, что на торцевой стороне присутствуют микрорельефы характерные для процесса изнашивания протекающему по механизму хрупкого разрушения. Хрупко разрушаются оба компонента бетона кварцевый песок и цементный камень (рисунок 3е). На боковой поверхности реза присутствуют участки с микрорельефами характерными как для хрупкого разрушения, так и абразивного изнашивания (рисунок 3д). Изнашивание поверхности сегментов круга при обработке бетона можно рассматривать как изнашивание связки и изнашивание (разрушение) алмазных зерен (рисунок 3).

Изнашивание алмазных зерен протекает преимущественно в несколько стадий: единичными и множественными сколами алмазных зерен и выкрашивающихся частично разрушенных зерен из связки. Эти стадии протекают одновременно с изнашиванием связки. Микрорельефы на поверхности связки указывают и на механизм ее изнашивания – абразивный износ (рисунок 3). Присутствие на поверхности алмазных зерен микротрещин, в том числе выявляемых термохимической обработкой показывает, что стадией предшествующей сколу части зерна является образование дефектов в зерне – единичных, множественных микротрещин (рисунок 3 г,д,е).

Изнашивание связки происходит в результате контактного взаимодействия с поверхностью бетона и продуктами его разрушения (рисунок 4). Образование выступов (гребней) связки за алмазным зерном и борозд ориентированных в направлении от резания показывает, что поверхность связки контактирует с поверхностью бетона (и железобетона). В наибольшей степени изнашиваются участки связки расположенные по кромкам алмазных зерен.

Рельефы образовавшиеся на поверхности стали, также дают основания считать, что контактное взаимодействие обеих поверхностей – сегмента и обрабатываемого материала протекает в условиях. когда алмазные зерна вне различий в их высоте под связкой, внедрены в материал (бетон, железобетон, сталь), а связка трибохимически взаимодействует с обрабатываемым материалом (рисунок 4). Морфология поверхностей изнашивания стали, железобетона, морфологии поверхностей изнашивания сегментов указывают, что контактное (трибохимическое) взаимодействие приводит к повышению температуры в зоне контакта. На это указывают округлые частицы продуктов износа (железа) на поверхность сегментов и стали, а также состав пленок продуктов износа на поверхности сегментов при обработке стали (рисунок 2,3). Морфология поверхностей изнашивания стали, форма частиц изнашивания стали, показывают, что процесс изнашивания стали (и арматуры железобетона) можно рассматривать, как множественное резание алмазными зернами, поверхности стали, которое сопровождается повышением температуры обрабатываемой поверхности, изменением формы продуктов износа (рисунок 4,5).

Изменение формы продуктов изнашивания при обработке стали с плоской на округлую показывает, что механизм изнашивания – с резания единичными алмазными зернами (инструментами) и образованием микростружки переходит в стадию с механизмом, подобным резанию, который можно описать, как «вытеснение и диспергирование» слоя находящегося в вязко-пластичном состоянии.

Характер изменения режущей способности с увеличением длительности резания, давления на алмазный круг, при обработке бетона, железобетона, стекла коррелирует с изменениями морфологии поверхностей изнашивания сегментов (алмазосодержащих композиционных материалов).

Снижение режущей способности кругов с увеличением длительности обработки связано с изменением формы и размеров алмазных зерен, их числа на поверхности сегментов. Увеличение режущей способности кругов при увеличении давления (90-140Н) показывает, что процесс резания бетона, железобетона протекает в режимах близких к режиму «самозатачивания». Разрушение алмазных зерен не приводит к критическому снижению их числа на поверхности сегментов и переходу к резанию в режиме «засаливания». Далее, разрушенные зерна участвуют в процессе резания (рисунок 5).

Характер изменения значений режущей способности круга при резании стали, морфологии поверхностей износа сегментов и стали показывают, что несмотря на явные признаки переноса продуктов изнашивания стали на поверхность сегментов (алмазные зерна и связку) процесс резания не прекращается. Причинами этого могут быть: периодический срыв пленок продуктов изнашивания стали с поверхности связки, изменение механизма контактного взаимодействия зерен с поверхностным слоем стали в вязком и вязко-пластичном состоянии. Меньшие ударные нагрузки на алмазные зерна, чем в случае обработки бетона и железобетона, следствием этого является то, что резание стали в достаточно протяженном временном интервале протекает без значительного снижения режущей способности т.е. в режиме бликом к «самозатачиванию».

Модели резания представленные в [5-8] схематичны и не учитывают многих процессов протекающих при резании: изменения формы алмазных зерен, переноса продуктов изнашивания на поверхность связки и алмазных зерен, изменения механизмов износа из-за теплового деления в зоне фрикционного контакта связки с обрабатываемыми материалами, тем не менее они дают общее представление о процессах протекающих при резании таких материалов как бетон и природные камни. При создании моделей более полно отражающих процессы происходящие в зоне резания (фрикционного контакта) следует учитывать и тепловые явления, их влияние на физико-химические характеристики обрабатываемых материалов.

Процессы протекающие при резании композиционных материалов таких как железобетон более сложен, чем при резании природных камней. Различие механизмы изнашивания отдельных композиционных материалов, периодичность их изменения нивелирует различия в скоростях изнашивания связки и алмазных зерен. Следствием этого является расширение временного интервала резания в режиме "самозатачивание". Взаимное влияние различных механизмов изнашивания компонентов композиционных материалов, изменения формы, размеров алмазных зерен, влияния тепловыделения в зонах фрикционного контакта затрудняет создание моделей резания, адекватно описывающих процессы резания композиционных материалов.

Существование достаточно продолжительных периодов резания бетона, железобетона, стали в которых значения режущей способности кругов изменяются незначительно, показывает на возможность разработки специализированного инструмента позволяющего обрабатывать композиции материалов образующиеся при различных чрезвычайных ситуациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инструменты из сверхтвердых материалов в технологиях абразивной и физико-технической обработки: монография/ В.И. Лавриненко, В.Ю. Солод. – Каменское: ДГТУ, 2016. – 529 с.

2. Бабич В.Е. Проблемы создания специализированного и универсального алмазно-абразивного инструмента//В.Е., Бабич/ Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. научных трудов. В 3 кн. Кн. 2. Технологии и оборудование механи-ческой и физико-технической обработки / редкол.: В. Г. Залесский (гл. ред.) [и др.]. — Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2020. — 282 с.

3. Konstanty, J., Cobalt as a Matrix in Diamond Impregnated Tools for Stone Sawing Applications, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, 2nd Edition, 2003.

4. Долговечность железобетонных конструкций инженерных сооружений: Моногорафия. Пухонто Л.М., М.: ИЗд-во АСВ, 2004 – 424 с.

5. Meding, M.: Beschreibung des Prozeßgeschehens bei der Zerspanung von Gestein und von dessen bruchmechanischem Verhalten unter besonderer Berücksichtigung der Schallemissionsanalyse. Hamburg, Technische Universität Hamburg-Harburg, Dissertation, 1993.

6. Wang, C. Y. ; Clausen, R.: Marble cutting with single point cutting tool and diamond segments. In: International Journal of Machine Tools and Manufacture 42 (2002), Nr. 9, S. 1045–1054.

7. Denkena, B. ; Tönshoff, H. K.: Spanen: Grundlagen. 3., bearb. u. erw. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2011.

8. H.K. Tönshoff, H. Hillmann-Apmann and J. Asche, «Diamond tools in stone and civil engineering industry: cutting principles, wear and applications», Diamond and Related Materials, 11, 736-741, 2002.

9. Marshall, D. B. ; Evans, A. G. ; Yakub, B. T. K. ; Tien, J. W. ; Kino, G. S.: The Nature of Machining Damage in Brittle Materials. In: Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 385 (1983), Nr. 1789, S. 461–475.

10. Lawn, B. R. ; Evans, A. G.: A model for crack initiation in elastic/plastic indentation fields. In: Journal of Materials Science 12 (1977), Nr. 11, S. 2195–2199.

11. Donaldson, K. Y. ; Hasselman, D. P. H.: Comparative single-point diamond scratching behavior of a cordierite glass and glass-ceramic. In: Journal of the American Ceramic Society 69 (1986), Nr. 12, S. c. 296–c. 298.

12. Denkena, B. ; Becker, J. C. ; Gierse, A.: Examination of basic separation mechanisms for machining concrete and stone. In: Production Engineering. Research and Development 11 (2004), Nr. 2, S. 23–28.

13. Hütt, R.: Untersuchung der Zerspanung von Steinen mit Diamantspitzen. Hannover, Technische Universität Hannover, Dissertation, 1972.

14. Matsuo, T. ; Toyoura, S. ; Oshima, E. ; Ohbuchi, Y.: Effect of Grain Shape on Cutting Force in Superabrasive Single-Grit Tests. In: CIRP Annals - Manufacturing Technology 38 (1989), Nr. 1, S. 323–326.

15. Martin, K. ; Yegenoglu, K.: HSG-Technologie: Handbuch zur praktischen Anwendung. Stetten a.k.M.-Frohnstetten : Firma Guehring Automation GmbH, 1992.

Глава 31 ПЕРСПЕКТИВЫ ДИНАМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ КОМПОЗИЦИЙ ОРГАНИКА – НЕОРГАНИКА

Цебрук И.С., Винокуров С.А., Классен Н.В.
Институт физики твердого тела Российской академии наук,
г.Черноголовка, Россия,
klassen@issp.ac.ru

В 20-м веке наблюдалось активное развитие разработок и применений полимеров, начавшееся с создания бакелита, первого синтетического полимера, названного по имени его автора Л. Бакеланда. А затем появились полиэтилен, полистирол, полиметилметакрилат полиамид и другие виды синтетики, без которой современную жизнь трудно представить. Во второй половине века полимеры использовались практически везде – в текстильной и швейной промышленности, машиностроении, строительных технологиях, электротехнике, медицине, мебельном производстве, упаковках, посуде и др. Среди множества их преимуществ, обеспечивших столь широкую сферу применений - хорошая технологичность, т.к. детали весьма сложных конфигураций, требующие при изготовлении из металла трудоемких станочных операций, штамповались за несколько секунд, а также коррозионная стойкость, гибкость, малый удельный вес, и т.д. В те годы зародились и композиционные материалы на основе полимеров, когда в матрицы из синтетики вводились микрочастицы неорганических наполнителей, предназначенные для улучшения требуемых параметров пластмасс – жесткости, термостойкости, горючести и др. [1 - 6].

На рубеже 20 и 21 веков при заметном ухудшении экологической обстановки, вызванном загрязнениями окружающей среды парниковыми газами в атмосфере и мусорными отходами на суше и в водной среде положительное отношение к синтетическим полимерам сменилось на резко отрицательное в связи с тем, что утилизация их в естественных условиях происходит недопустимо медленно. В этой связи и в почве, и в воде, а от них – и в принимаемой людьми пище становится все больше и больше токсичных микрокомпонентов от синтетики. Поэтому в настоящее время идет активная деятельность по вытеснению синтетических полимеров из употребления, которая заключается, с одной стороны, – в издании на уровне правительств официальных запретов на использование синтетики, а с другой - в разработках более экологичных ее заменителей (например, замещением полимерами на основе природной целлюлозы) [7].

Но по мере развития нанотехнологий в конце прошлого века стал возрастать интерес к новому аспекту органических полимеров – их уникальной атомно-молекулярной структуре, определяющей целый ряд электронных и оптических свойств, представляющих большой интерес для быстро развивающихся микро- и оптоэлектроники, информационной техники, солнечной энергетики [8 - 21].

Новая волна интереса к полимерам стартовала в 1977 году, когда Хигером, Ширакавой и Мак-Диармидом была открыта способность регулировать легированием электропроводность полиацетилена в широком диапазоне вплоть до уровня металла [8, 22, 23]. С этого момента во многих лабораториях начались систематические исследования по синтезу разнообразных полимеров и их электронным и оптическим свойствам. Наибольшее внимание, судя по количеству публикаций в этой области, уделялось и уделяется созданию органических материалов для эффективных солнечных батарей [19 - 23]. Актуальность этого направления обусловлена, с одной стороны, острой необходимостью разработки альтернативных источников электроэнергии, которые снизили бы темпы генерации парниковых газов, и, с другой стороны, экономичностью производства органических преобразователей света в электроэнергию по сравнению с полупроводниковыми устройствами, т.к. изготовление полимерных систем этого назначения не требует ни высокого вакуума, ни высокотемпературных обработок, органические компоненты легко обрабатываются

для получения даже самых сложных геометрий. Из-за технологической сложности и, соответственно, высокой себестоимости полупроводниковые солнечные батареи пока не стали основным производителем электроэнергии, несмотря на очевидные экологические плюсы по сравнению с превалирующей сейчас энергетикой сжигания углеводородов и угля. Кроме того, из-за высокой гибкости и малого удельного веса тонкослойные полимерные изделия гораздо удобнее в эксплуатации по сравнению с полупроводниковыми. Но есть у органических батарей и минусы, являющиеся серьезными препятствиями для их массового внедрения. Главные – недостаточный рабочий ресурс и быстрая повреждаемость солнечным ультрафиолетом, а также малая длина свободного пробега электронных возбуждений, значительно снижающая эффективность батареи. Кроме того, низкий КПД преобразования солнечного света в электричество вызван еще и тем, что определенный вид полимера может для эффективного преобразования в электричество поглощать сравнительно узкую часть спектра, а основная часть солнечного света в данном случае не используется.

Указанные выше недостатки солнечных элементов на основе органических материалов преодолеваются их сверхструктурным модифицированием. Любой преобразователь солнечного света в электроэнергию является гетерогенной системой, т.к. суть генерации электричества состоит в разделении положительных и отрицательных зарядов, которые должны поступать в различающиеся по своим структуре и свойствам участки материала. А от того, как организовано в солнечном элементе пространственное распределение этих участков, в значительной степени зависит его эффективность. Например, в полупроводниковых преобразователях есть зона акцепторная (анода), собирающая отрицательные электроны, и зона донорная (катода) для положительных дырок. Эти зоны разделены расстоянием в несколько десятков или сотен микрон, определяемым конкретным типом преобразователя. Но при аналогично устроенной «краевой» микроморфологии органического элемента эффективность преобразования будет существенно снижена из-за того, что длина пробега электронных возбуждений в органике – порядка или менее микрона и большинство сгенерированных светом возбуждений рекомбинирует, не дойдя до мест сбора. Эта проблема в реальных органических батареях решается тем, что места сбора положительных и отрицательных зарядов располагаются не полосами по краям активной зоны материала, где происходит поглощение света, а микроучастками, распределенными внутри нее [21, 24, 25]. Тем самым преобразующие свет в электричество зоны представляют собой композиции из разнородных микро- или нано-частиц, выполняющих донорные и акцепторные функции. Например, источником фотоэлектронов (донором) может быт поглощающая световые фотоны органическая молекула, а акцептором, принимающим эти электроны – наночастица на основе модифицированного фуллерена. Роли такого рода нанодоноров и наноакцепторов в разных вариантах органических преобразователей могут играть и органические молекулы разных составов, и модифицированные фуллерены, и нанотрубки, и полупроводниковые наночастицы. Главное правило, необходимое для наиболее оптимального преобразования света в электричество - хорошо организованная наносеть взаимопроникающих донорных и акцепторных компонентов, обеспечивающая и как можно более широкий спектр поглощения солнечного света, и эффективную доставку разделенных им зарядов к местам общего сбора. Понятно, что для достижения максимальных результатов требуется подбор и составов, и размеров, задействованных нанокомпонентов, и их оптимального пространственного распределения. Такое распределение может быть достигнуто путем динамической самоорганизации, теория которой за последние полвека была достаточно подробно развита в исследованиях брюссельской школы и ряда отечественных специалистов [26 - 31]. За это время опубликовано и большое количество экспериментальных работ по динамической самоорганизации конденсированных сред. Необходимые для нее сильные отклонения от равновесия создавались механическими воздействиями (статическими, акустическими, ударными), импульсным и непрерывным лазерным облучением, мощными импульсами электрического тока, высокочастотными электромагнитными полями, резкими температурными градиентами и другими

влияниями. [32- 40]. Применительно к улучшению параметров органических солнечных батарей следует выделить результаты по заметному повышению радиационной прочности полимеров введением наночастиц. Это было определено экспериментально по измерениям механической прочности полистирольных пленок под действием ультрафиолетового облучения. Было установлено, что разупрочнение, вызванное разрывом межатомных связей в полистироле под действием ультрафиолета, при введении наночастиц сульфата цезия или фторида лютеция с объемными концентрациями до 30%, уменьшается втрое (рис. 1) [41].

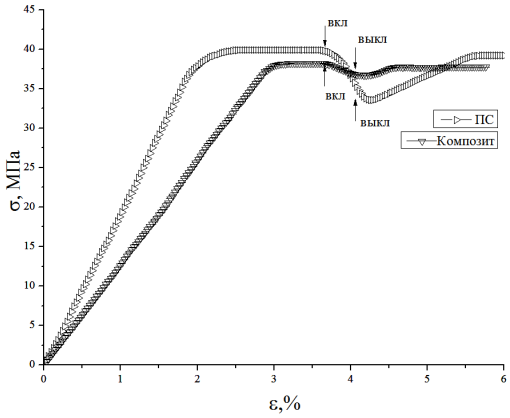


Рисунок 1 - Кривые пластического растяжения пленок полистирола без наполнителя (светлые точки) и с наполнителем из наночастиц сульфата цезия (темные точки).

Прогибы на горизонтальных участках показывают спады деформирующего напряжения при включении ультрафиолетового облучения и восстановление после его выключения. Хорошо видно существенное ослабление ультрафиолетового воздействия наночастицами. Это объясняется тем, что концы полимерной цепи в месте разрыва ковалентной связи не расходятся друг от друга вследствие теплового движения, т.к. их положения зафиксированы расположенными рядом наночастицами. Тем самым значительно повышается вероятность восстановления оборванной связи. Установлено, что под действием на коллоидный раствор наночастиц лазерного излучения, не поглощаемого раствором, из них формируется периодическая сверхструктура, параметры которой регулируются интенсивностью светового потока, размерами наночастиц и вязкостью жидкости. Этот результат позволяет заданным образом выстраивать распределения нано-наполнителей в еще не затвердевших органических компонентах, добиваясь оптимальной сверхструктуры для наиболее выгодного использования падающего светового потока[42 - 45]. Следует подчеркнуть, что из жидкого раствора полимеров самоорганизующееся формирование регулярных сверхструктур происходит легче, чем из отдельных атомов или элементарных молекул, т.к. исходная энтропия полимеров ниже, чем у того же количества несвязанных атомов. Это создает дополнительные предпосылки для упорядочения (рис. 2). Под действием лазерного излучения успешно формируются периодические микроструктуры наномасштабов и в уже затвердевших полимерах. Это объясняется взаимосвязанным развитием термических и оптических неустойчивостей, когда флуктуация показателя преломления полимера за счет тепловой флуктуации вызывает локальное концентрирование светового потока, которая, в свою очередь, усиливает локальное повышение температуры, и т.д.

Многочисленные публикации по экспериментам с солнечными преобразователями на основе органических веществ указывают на важную роль организации сверхструктур из органических и неорганических нанокомпонентов. В частности, для организации оптимального распределения плотности света в активной зоне оказалось эффективным образование периодических распределений металлических или полупроводниковых наночастиц [46]. Эти распределения могут иметь вид отдельных наноцепочек или развитых трехмерных «кружевных» структур

(рис 2). Применительно к органическим солнечным батареям особо перспективны цепочки полупроводниковых и металлических наночастиц, сформированные лазерным испарением на металлических подложках [47].

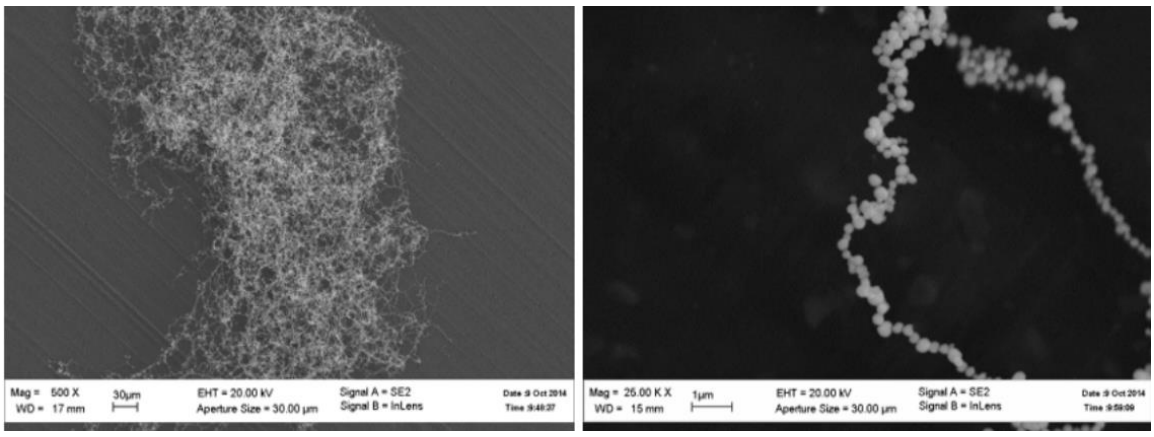


Рисунок 2 - Протяженные структуры из наночастиц оксида свинца, сформированных разными режимами лазерного испарения свинца на воздухе. Слева – кружевная наноструктура, справа – отдельная наноцепочка.

Такого рода коллективные сверхструктуры из наночастиц формируются испарением металлов электрическим взрывом, высокочастотным нагревом, непрерывными и импульсными лазерными воздействиями. Управляемым варьированием режимов воздействий, составов и морфологий исходных материалов, состояний окружающей среды регулируются требуемым образом морфологии и составы формируемых наноструктур. Например, при лазерном испарении свинца на воздухе возникают сверхструктуры трехмерных нанокружев из оксида свинца, и при переносе этого процесса в жидкий азот формируются кружевные структуры из наночастиц металлического свинца.

В композициях из органических и неорганических нанокомпонентов большое значение, наряду с их взаимным расположением, имеет характер межкомпонентных атомных связей. Например, в сцинтилляционных детекторах радиации из композиций наночастиц сульфата цезия и люминофоров активированного полистирола, где ионизирующее рентгеновское или гамма-излучение поглощается гораздо более тяжелой неорганикой, и в основном излучает свет легкая органика, световыход и чувствительность детектора определяется эффективностью передачи первичных электронных возбуждений из наночастиц неорганики в органику [48-50]. Варьирование межкомпонентных связей ультразвуковой и механической обработкой существенно изменяла и быстродействие, и чувствительность детектирования [39– 41,51]. В последнее десятилетие межкомпонентные связи в нанокомпозициях органика - неорганика активно исследовались рентгеноструктурным анализом, инфракрасной спектроскопией, электронной микроскопией [36, 39-41, 51, 52]. Сильные связи на атомарном уровне отмечаются между неорганическими веществами и биополимерами – коллагеном, хитозаном, ДНК [52]. Это свойство биополимеров используется на практике, например, для формирования неорганических наночастиц в молекулярных наношаблонах из биополимеров [53].

Наночастицы двуокиси кремния, связываясь с молекулами коллагена, визуализируют эти биополимеры в электронной микроскопии, а при связывании того же коллагена с наночастицаим титаната бария изменяется картина их рентгеновской дифракции, свидетельствующей о вариациях атомарной структуры титаната [52]. При связывании ДНК с этими наночастицами наблюдались индуцированные рентгеновским облучением генерация ЭДС и заметные перестройки микроморфологии [36].

Эффективное связывание биоорганических полимеров с сегнетоэлектриками, выявленное в экспериментах с титанатом бария, представляет серьезный интерес для формирования солнечных батарей на основе органики. Использование в этих

преобразователях биополимеров вместо синтетики перспективно по двум причинам. При массовом производстве утилизация отработавших ресурс солнечных батарей из синтетики по изложенным выше причинам создаст гораздо больше проблем по сравнению с утилизацией батарей биоорганических полимеров. Кроме того, естественно-природное предназначение компонентов зеленой массы (хлорофилла и др.) - светоиндуцированное разделения зарядов для фотосинтеза. Этот «фотосинтетическое» разделение зарядов в природе идет с гораздо большей эффективностью по сравнению с солнечными батареями на полупроводниках или синтетике. Поэтому большое внимание в разработках солнечной энергетики уделяется использованию биокомпонентов [54,55]. В ряде работ для фиксации разделения зарядов используются неорганические наночастицы сегнетоэлектриков или пироэлектриков, которые имеют равновесные электрические поляризации, способные разделять созданные фотовозбуждением электрические заряды.

Однако изготовление наночастиц заданных составов и размеров для солнечных батарей также относится к числу сложных технологических процессов, заметно повышающих себестоимость конечных изделий. В экспериментах нашей группы обнаружена возможность светоиндуцированной генерации электродвижущей силы с обработанных зеленых компонент без привлечения сторонних материалов [56,57]. Для этой цели использовались зеленые листья суккулентов сенецио роули Х радиканса (сферовидные листья) и алоэ древовидного (клиновидные листья). Основные приведенные здесь результаты были получены на суспензии первого суккулента. Суккуленты содержат большие резервы влаги и отличаются мясистыми листьями. Листья растирались до состояния суспензии, которая помещалась на предметное стекло поляризационно-оптического микроскопа между плоскими алюминиевыми электродами. Микроморфология суспензии регистрировалась в поляризованном свете. Затем она освещалась либо лазерами (красного или синего света, который сильно поглощается отвечающим за фотосинтез хлорофиллом), либо белым светом имитатора солнечного излучения типа «Солнышко ОУФК-01». В этих случаях интенсивности световых потоков, падающих на суспензию, составляли порядка вт/см$^{-2}$. В процессе облучения регистрировались электрические сигналы постоянного и переменного тока на электродах, контактирующих с суспензией. По окончании облучения микроморфология суспензии снова регистрировалась в поляризованном свете. При облучении сначала возникал электрический сигнал на постоянном напряжении (рис.3), который через несколько десятков секунд начинал спадать, но одновременно с этим падением наблюдалось постепенное нарастание переменного напряжения, которое в конечном итоге при расстоянии между электродами порядка 1 см достигало амплитуд от 500 до 700 милливольт. И амплитуды сигналов, и скорости их изменений сильно зависели и от типа растения, и от способа освещения. Но во всех случаях конечные амплитуды сигналов достигали величин порядка десятых долей вольта.

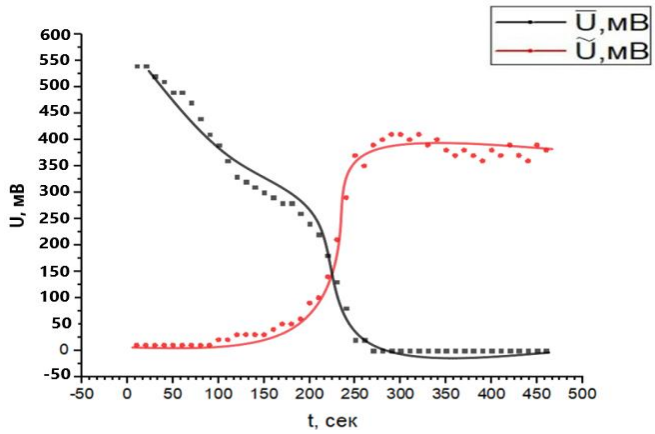


Рисунок 3 - Зависимости от времени ЭДС, возбуждаемой имитатором солнечного света в растертой зеленой массе сенецио роули Х радиканса. Максимум слева – постоянная ЭДС, максимум справа – постоянная ЭДС

Регистрация микроморфологий суспензии выявила многократное нарастание после нескольких минут облучения концентрации оптически анизотропных микрочастиц четко определенных геометрических форм типа узких трапеций или прямоугольников (рис.4). Кроме того, эти прямоугольники, образовавшиеся после лазерного облучения, демонстрируют тенденцию к согласованию взаимных ориентаций. То есть наблюдаются группы параллельных друг другу микрокристаллов. Последующие наблюдения морфологий и состава этих частиц в электронном микроскопе показали наличие композиций из органического материала и неорганических микрокристаллов карбоната кальция трех кристаллических фаз – арагонита (удлиненные бруски), кальцита (пластины прямоугольного сечения) и ватерита (торообразные кристаллы) (рис.5). Судя по оптической микрофотографии, оптически анизотропные микрокристаллы удлиненной формы предварительно можно отнести к композициям, содержащим бруски арагонита. Хотя пока нельзя сказать с определенностью, сколько процентов из обнаруженных оптической микроскопией анизотропных микрокристаллитов содержат бруски карбоната кальция, выявленные электронной микроскопией.

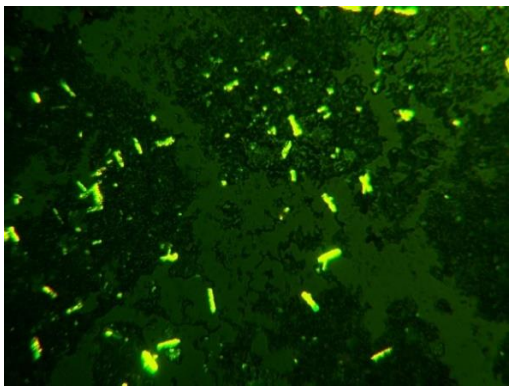


Рисунок 4 - Оптическая микрофотография анизотропных кристаллитов, образованных лазерным облучением растертой зеленой массы (между скрещенными поляризаторами).

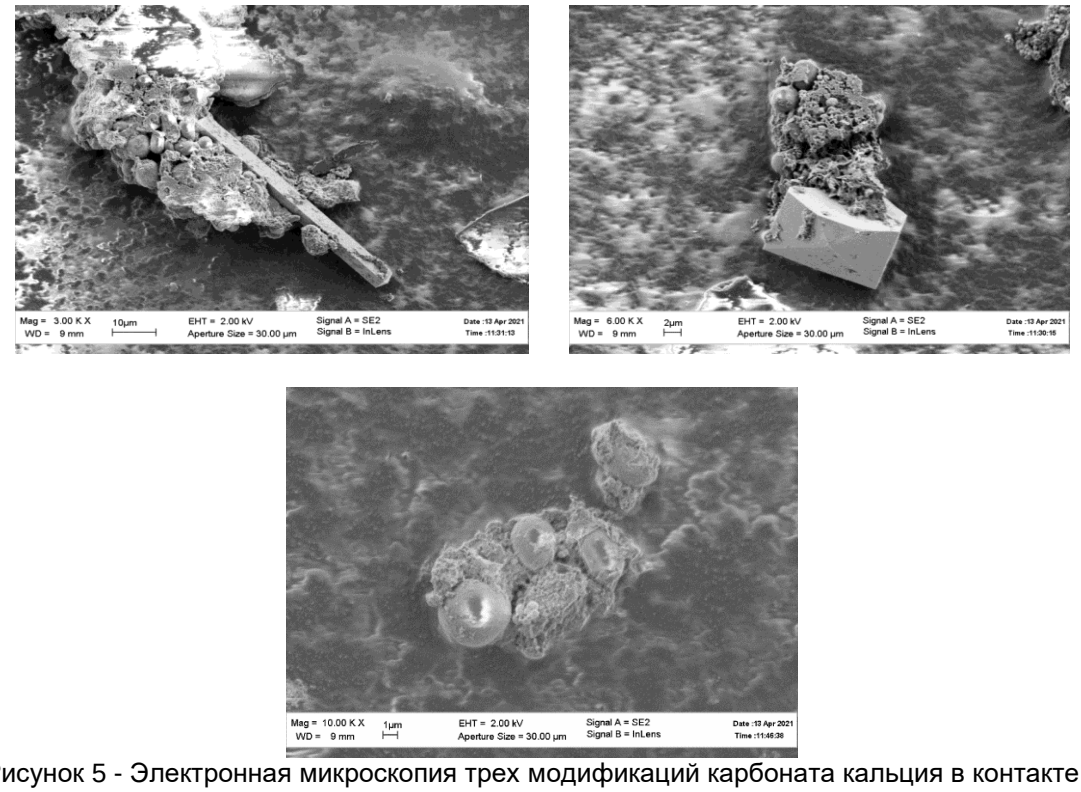


Рисунок 5 - Электронная микроскопия трех модификаций карбоната кальция в контакте с зеленой массой после облучения лазером. Слева вверху – арагонит. Справа вверху – кальцит. В середине внизу – ватерит.

В данном случае результатом, наиболее важным с практической стороны, следует считать наблюдение генерации ЭДС заметной величины на переработанной определенным образом зеленой массе без использования каких-либо дополнительных нанокомпонентов. А с точки зрения информации о новых природных закономерностях интересны образование в результате облучения оптически анизотропных микрокристаллов и электронно-микроскопическое наблюдение трех разных форм карбоната кальция. Предварительные трактовки обнаруженных явлений опираются на активную генерацию разделенных электрических зарядов при освещении тилакоидных пластин зеленых листьев, в состав которых входит хлорофилл (рис.6) [54 - 56].

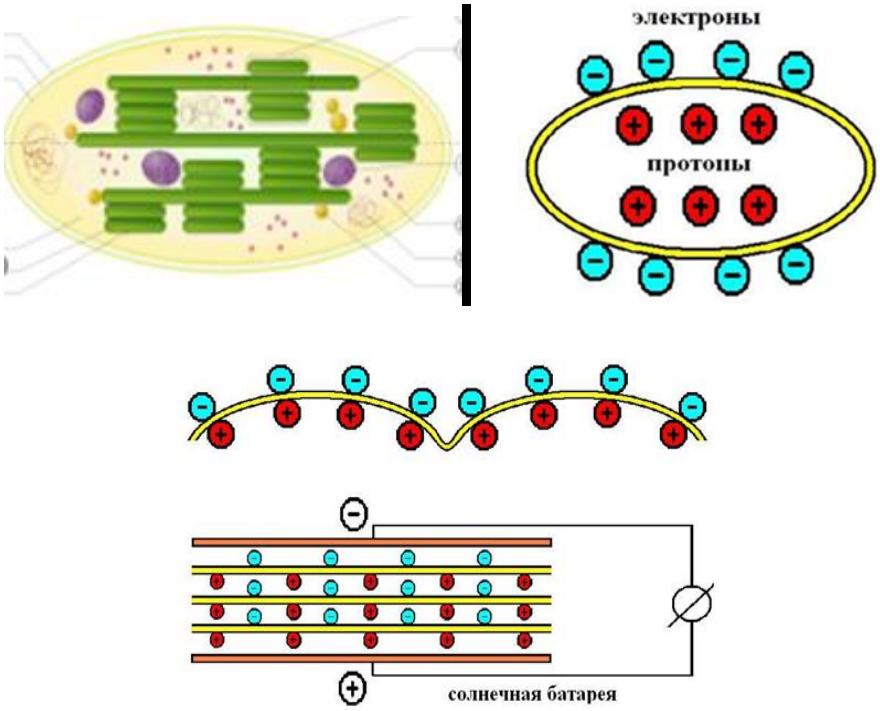


Рисунок 6 - Схема образования анизотропных кристаллитов из тилакоидов

Как известно, при поглощении света молекулами хлорофилла образуются свободные электроны, который специальными белками выносятся наружу тилакоида. В то время другие белки, активируясь светом, переносят протоны снаружи во внутреннюю полость тилакоида. В результате на наружных сторонах тилакоидной оболочки накапливаются электроны, а внутри его – протоны. Но хотя заряды, тем самым, стали пространственно разделенными, макроскопическая разность потенциалов пока не возникает, т.к. распределение зарядов симметрично относительно центра тилакоида и дипольный момент отсутствует. Но электроны с наружных сторон тилакоидов уже можно переносить на нанообъекты, выполняющие функции акцепторов. Это могут быть поляризованные наночастицы типа оксида цинка или двуокиси титана [55,56]. Эти частицы будут выполнять макроскопическое разделение зарядов и, приводящее к генерации фотоЭДС и фототока.

Но в наших экспериментах фотоЭДС была получена без подобного рода макроразделения зарядов, но оно сопровождалось формированием большого количества взаимно ориентированных анизотропных микрокристаллов. На основании этого факта мы предлагаем рабочую версию этого явления. Когда концентрация неравновесных протонов внутри тилакоида превышает определенный предел, за счет взаимного кулоновского отталкивания между протонами внутреннее давление в тилакоиде превышает уровень его прочности и тилакоидная оболочка разрывается, формируя как бы пластину, с одной стороны которой собраны отрицательные электроны, а с противоположной – положительные протоны. Далее такие пластинки должны притягиваться друг к другу за счет уже кулоновского притяжения между

противоположными зарядами. В итоге формируются стопки такого рода пластинку. Имеющие макроскопические дипольные моменты и создающие макроскопическую ЭДС (в том случае, когда имеется преимущественная ориентация стопок, что реально осуществимо за счет диполь-дипольного взаимодействия между соседними стопками). За счет последовательности таких процессов и становится возможным формированием солнечных батарей на основе сочетания нескольких компонентов общего механизма фотосинтеза [57]. Пока показана принципиальная возможность этого, а для практической реализации необходима многостороння систематическая проработка вопросов оптимизации состава используемых растительных компонентов, процедуры их приготовления, формирования микроморфологии активных зон, их защиты от неблагоприятных воздействий внешней среды. последующей сборки макетных вариантов батарей, определения их рабочих ресурсов, КПД и т.д.

Применительно к разработкам улучшенных преобразователей радиационных потоков в электричество формирование оптимальных композиций из органических и неорганических веществ также имеют важное значение. С одной стороны, это – генераторы прямого конвертирования радиации в электроэнергию для атомной энергетики. С другой стороны - высокочувствительные и высокоразрешающие радиационные детекторы, в которых остро нуждаются биомедицина, та же атомная энергетика, геологоразведка, диагностические системы радиационного мониторинга и антитеррористической безопасности, дефектоскопия и многие другие области человеческой деятельности. В данный момент атомная энергетика работает по двухступенчатому циклу – сначала энергия ядерного деления, первоначально выделяющаяся в виде ионизирующих излучений, преобразуется в тепло, нагревающее воду для паровых электрогенераторов турбин, а затем эти электрогенераторы производят электроэнергию путем разделения электрических зарядов. При этом значительные ресурсы тратятся на радиационную защиту и технических устройств АЭС, принимающих непосредственное участие в производстве электроэнергии, и хранилищ отработанного ядерного топлива, когда они должны выдерживаться в особо защищенных от утечек радиации объектах до тех пор, пока уровень излучаемой ими радиации не упадет ниже приемлемого уровня. Но ведь радиация потому и называется ионизирующим излучением, что под ее действием в самых разных материалах производится разделение электрических зарядов, что и является ключевым процессом любого электрогенератора. Применение композиций органика – неорганика позволяет оптимально организовать систему сбора разделенных радиацией зарядов и прямого перевода этих зарядов в электроэнергию. Такие варианты осуществляются, например, в двух наших разработках [58, 59]. В частице, поглотившей энергию компонента радиационного потока (нейтрона, гамма-кванта, протона и др.), некоторая часть ее переводится в энергию движущегося заряда, что по существу уже является электрическим током. Требуется только направить этот ток в нужном направлении. Оставшаяся часть радиационной энергии тем или иным способом превращается в тепло. Но в действующих системах атомной энергетики только вторая часть используется для производства электричества, а первая часть, т.е. непосредственно уже созданная радиацией электроэнергия, является предметом для защитных устройств, которые должны эту энергию поглотить, превратив ее в нагрев защитных экранов (если эти экраны сделаны из бетона или свинца, как и происходит в большинстве случаев). Но использование должным образом организованных композиций из органических и неорганических материалов позволяет защитные экраны при сравнительно недорогих затратах превратить в преобразователи радиации в электроэнергию [56, 59] . На рис. 7 показана схема устройства такого экрана, использующего в качестве исходного материала древесину. В ней за счет самоорганизации, происходящей при росте стеблей, формируется микроканальная сверхструктура, позволяющая эффективно преобразовывать и гамма-, и нейтронное излучение в электрический потенциал.

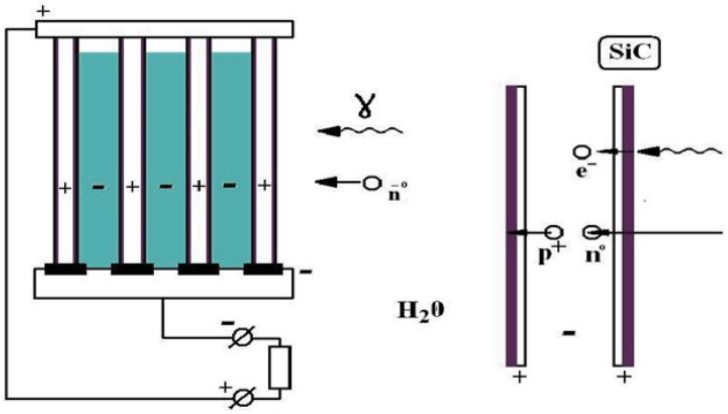


Рисунок 7 - Слева - схема генерации электроэнергии в микрокапиллярной структуре, образованной пиролизом и силицированием древесины. Справа – генерациях зарядов нейтронами и гамма-квантами в отдельном микрокапилляре

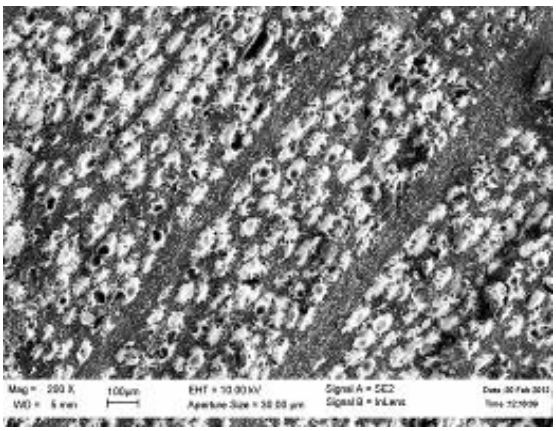


Рисунок 8 - Электронная микроскопия биоморфной микрокапиллярной структуры с карбидокремниевыми стенками и заполнением внутренних каналов свинцом

На рис. 7 показана схема такого использования микроструктуры древесины для одновременной генерации электричества из гаммы и нейтронных излучений. Древесные заготовки первоначально путем пиролиза и последующего силицирования преобразуются в карбидокремниевые, где исходная микрокапиллярная структура сохраняется, а стенки из древесных преобразуются в карбидокремниевые. Слева изображены три параллельных микрокапилляра, заполненных в данном случае водой. Справа показано, как производится разделение электрических зарядов и соответствующих ему электрических потенциалов. Гамма – кванты преимущественно поглощаются в стенках, составленных из более тяжелых атомов. При поглощении возникают свободные электроны с большей кинетической энергией, часть из которых попадает во внутрикапиллярную воду, заряжая ее отрицательно. Нейтроны же преимущественно теряют свою энергию в воде при соударениях с ее протонами (ядрами водорода). Некоторое число протонов, получив часть энергии нейтронов, при этом переходит в стенки, заряжая их положительно. Отрицательный заряд воды и положительный – стенок – увеличиваются еще и за счет того, что из воды уходит часть положительных протонов, а из стенок – отрицательных электронов. Микрокапиллярный блок, изображенный справа, имеет два электрода - положительный соединен со стенками, отрицательный – с внутрикапиллярной водой. В итоге оба вида радиации, которая обычно в ядерных реакторах и отстойниках радиоактивных отходов поглощаются защитными стенками, в данном случае будут вырабатывать электроэнергию в новом типе защитных стенок, составленных из биоморфных микрокапиллярных блоков. Такого рода устройства целесообразно устанавливать вместо бетонных стенок не только на АЭС, но и в хранилищах радиоактивных отходов, которые в итоге из обременительной обузы превратятся в источники дешевой

электроэнергии. Эти биоморфные конструкции, исходных материалом служит древесина – красноречивый пример эффективности использования динамически сформированных сверхструктур органика – неорганика в альтернативной энергетике. В том случае, когда в излучении присутствуют только гамма – потоки, более эффективными преобразователями (с точки зрения удельного производства электроэнергии с единицы объема) будут геометрически подобные микрокапиллярные структуры, где микрокапилляры заполнены вместо воды тяжелым веществом – например, свинцом (рис. 8) [59].

Следует отметить, что такого рода биоморфные конструкции обеспечат и одновременную регистрацию нейронных и гамма-потоков радиации по вырабатываемым ими электрическим сигналам. Если же часть микрокапилляров заполнять водой, а другую часть – свинцом, то из сопоставления электрических сигналов от этих частей можно раздельно определять интенсивности гамма и нейтронных излучений. Более того, при введении в некоторые микрокапиллярные стенки наряду с кремнием определенного количества изотопов, хорошо захватываюших тепловые нейтроны (это могут быть литий-6, бор-10, гадолиний), то опять же по сопоставлению сигналов от участков с нелегированными и легированными стенками можно раздельно оценивать интенсивности потоков быстрых нейтронов, тепловых нейтронов и гамма-излучения [60].

Наиболее распространенный способ регистрации ионизирующих излучений – сцинтилляционный, опирающийся на возникновение световых вспышек при попадании компонентов ионизирующего излучения в виде рентгеновских фотонов, гамма-квантов или тех или иных элементарных частиц в специально подбираемые материалы, называемые сцинтилляторами. Главные требования к этим материалам – достаточно большая для регистрации яркость сцинтилляционной вспышки («световыход»), относительно короткое время высвечивания, хорошая линейность, т.е. пропорциональность интегральной энергии световой вспышки энергии поглощенной компоненты ионизирующего излучения. Эти параметры определяют чувствительность радиационных детекторов на сцинтилляторах и качество информации о конкретном виде ионизирующего излучения, которую можно извлечь из регистрации сцинтилляций. Кроме этих основных параметров, от сцинтилляторов требуется высокая радиационная прочность, т.е. способность выдерживать большие дозы радиации, достаточно большая плотность, определяющая поглотительную способность вещества по отношению к ионизирующим излучениям, стойкость по отношению к воздействиям внешней среды (температуры, влажности, вибрациями и т.д.). Как правило, оптимальное сочетание всех указанных выше характеристик в однородном материале найти весьма проблематично. Поэтому в зависимости от требований к регистрации данного вида радиации приходится выбирать, например, сцинтиллятор с большим световыходом, но чересчур длинным временем высвечивания или, наоборот, с коротким временем высвечивания, но слабым световыходом и т.д. Поэтому для более широкого сочетания оптимальных параметров приходится формировать композиции из разных веществ, по отдельности обладающих ограниченным числом достаточно хороших характеристик, с тем, чтобы объединение этих веществ в одном сцинтилляторе получило бы более универсальный набор характеристик. В описанных выше композиционных сцинтилляторах из неорганических наночастиц сульфата цезия и фторида лютеция и активированного полистирола удалось успешно сочетать большую поглотительную способность неорганики с хорошим световыходом и быстрым временем высвечивания полистирола как люминофора. На сегодняшний день наилучшим набором сцинтилляционных параметров обладает бромид лантана, активированный церием $LaBr_3$ (Ce) [60]. Но с точки зрения технологичности и устойчивости к внешней среде этот материал весьма проблематичен (аномально гигроскопичен и хрупок). Поэтому, несмотря на оптимальное сочетание высокого световыхода, быстрого времени высвечивания и отличной линейности и энергетического разрешения бромид лантана применяется сравнительно редко из-за своей высокой цены и капризности поведения. С другой стороны, представленные выше композиционные сцинтиллятора органика- неорганика имеют серьезные

недостатки из-за оптической неоднородности, определяющей из применимости только в виде сравнительно тонких образцов (порядка миллиметра толщиной) и плохого энергетического разрешения.

Поэтому нами были сделаны попытки путем применения динамического формирования материалов с участием неорганических бромида лантана, сульфата цезия, иодида цезия, а также органического полистирола найти такие сочетания составов и способов обработки, которые по своим технологическим и эксплуатационным параметрам могли бы отчасти заменить монокристаллический бромид лантана и представленные выше композиты. В этих экспериментах применялись методики формирования игольчатых и дендритных микрокристаллов бромида лантана, йодида и сульфата цезия из водных растворов в электрическом поле с добавлением раствора полистирола в бензоле, вытягивания волокон из раствора полистирола в бензоле с введенными в него наночастицами йодида цезия или игольчатыми и дендритными микрокристаллами кристаллами бромида лантана, йодида и сульфата цезия. Применения этих методик стали возможными благодаря тому, что было обнаружено сильное влияние электрического поля величиной порядка 100 В/см на кристаллизацию указанных выше неорганических кристаллов из водных растворов. При наложении поля в растворах быстро формировались игольчатые или периодические дендритные микрокристаллы бромида лантана, йодида и сульфата цезия (рис. 9).

Добавление в эти растворы раствора полистирола в бензоле приводило к образованию композиционных связей этих микрокристаллов с органическим материалами. Это выражалось, в частности, в стабилизации микроигл и микродендритов бромида лантана. Этот кристалл в обычном состоянии, оказавшись на воздухе, из-за своей высокой гигроскопичности в течение нескольких минут пропитывается молекулами воды, что заметно изменяет его форму. В то же время иглы и дендриты бромида лантана после взаимодействия с раствором полистирола на открытом воздухе свою форму стабильно сохраняют.

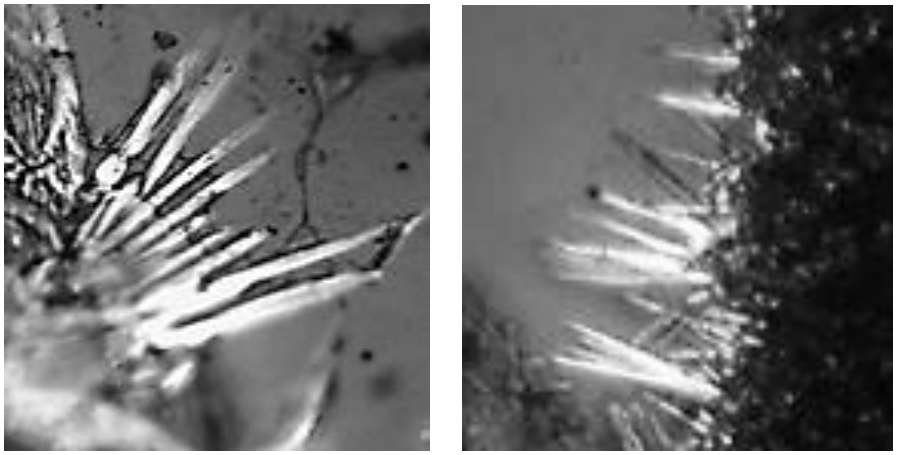


Рисунок 9 - Игольчатые кристаллы бромида лантана, сформированные из водного раствора электрическим полем

Признаки сильного взаимодействия этих кристаллов с полистиролом отчетливо выявляются оптической и электронной микроскопией, а также инфракрасной спектроскопией микроволокон и пленок полистирола с наполнителями из нано- или микрочастиц указанных выше веществ. Электронная микроскопия боковой поверхности микроволокна полистирола с введенными в него наночастицами йодида цезия отчетливо выявляет отверстия диаметром порядка 5 нм, соответствующие выходам наружу наноканалов, образованных газообразным продуктом химической реакции между наночастицами иодида цезия и полистирола. Инфракрасная спектроскопия пропускания этого микроволокна в области колебаний фенильных групп

(модифицированных бензольных колец) показывает сильное увеличение поглощения этой группы в спектральной области 550 – 570 $см^{-1}$ (рис. 10).

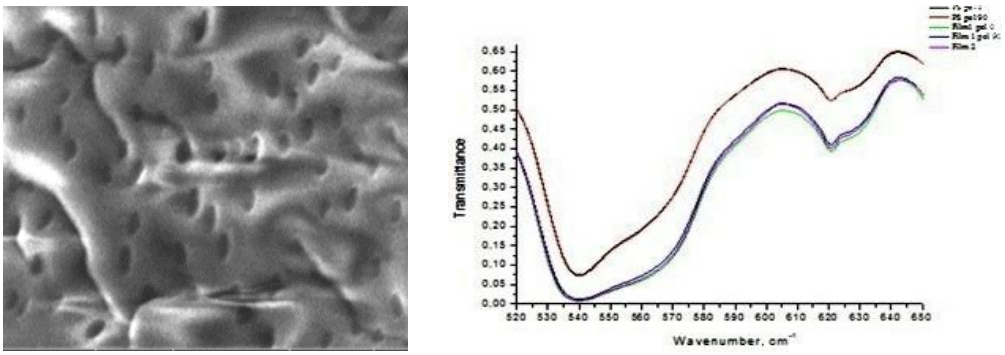


Рисунок 10 - Слева – электронная микроскопия стенки микроволокна полистирола с наночастицами йодида цезия. Справа – инфракрасная спектроскопия этих волокон в области колебаний фенильных гроупп.

Это указывает на сильную связь указанных колец с наночастицами йодида цезия, которое, например, может быть обусловлено активным взаимодействием йода с двойными межуглеродными связями [61]. Похожие картины наблюдаются при электронной микроскопии композиций бромида лантана с полистиролом (рис.11).

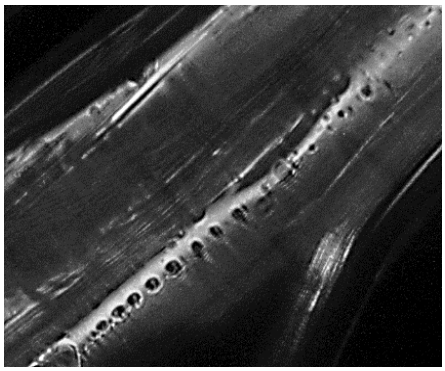


Рисунок 11 - Электронная микроскопия волокна полистирола с бромидом лантана.

Следует заметить, что и в других композициях галоидных кристаллов с полистиролом выявляются признаки сильных взаимодействий, индуцированных отклонениями от равновесия деформированием или электрическим полем. В частности, налицо образование нового материала, являющегося соединением бромида лантана с полистиролом. Отличительная черта этого материала – многократное ослабление гигроскопичности. Бромид лантана склонен к активному втягиванию молекул воды (до семи молекул воды на одну молекулу бромида). В то же время игольчатые микрокристаллы бромида лантана, образованные из водного раствора приложением к нему электрического поля, после контакта с раствором полистирола в бензоле становятся практически невосприимчивы к атмосферной влаге, стабильно сохраняя внешнюю форму во влажном воздухе в течение многих часов. Признаки сильного взаимодействия бромида лантана с полистиролом проявляются в оптической микроскопии микрокристаллов бромида лантана, погруженных в раствор полистирола в бензоле (рис. 12). Эти микрокристаллы начинают разделяться на более мелкие зерна, что свидетельствует о формировании связей между компонентами бромида лантана и компонентами полистирола. Из-за этого и становится энергетически выгодным расслоение бромида лантана, приводящее к увеличению площади непосредственного соприкосновения этих материалов.

Электронная микроскопия затвердевших растворов полистирола с введенным туда бромидом лантана выявляет образование новых шарообразных включений, которые по данным рентгеноспектрального микроанализа содержат в себе компоненты и органики, и неорганики (рис.13).

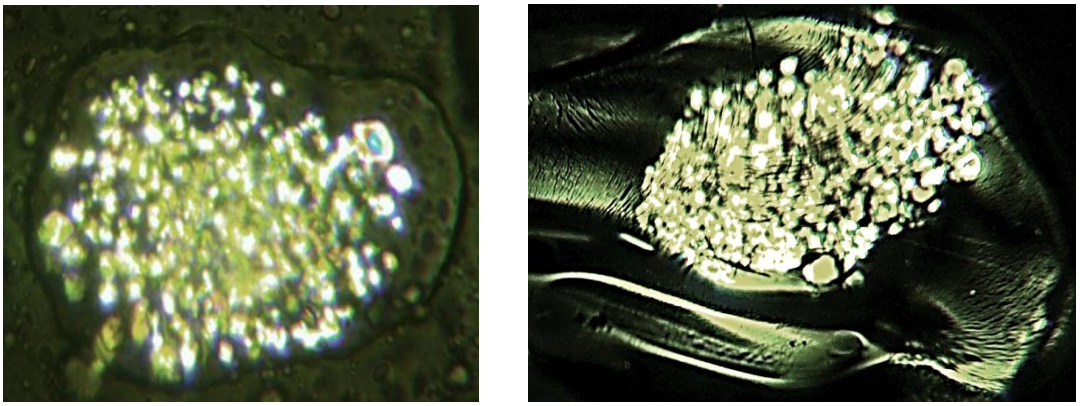


Рисунок 12 - Расслоение микрокристаллов бромида лантана, погруженных в раствор полистирола. Слева – расслоение без вытягивания. Справа – расслоение в полосчатостью, возникающей при начале вытягивания

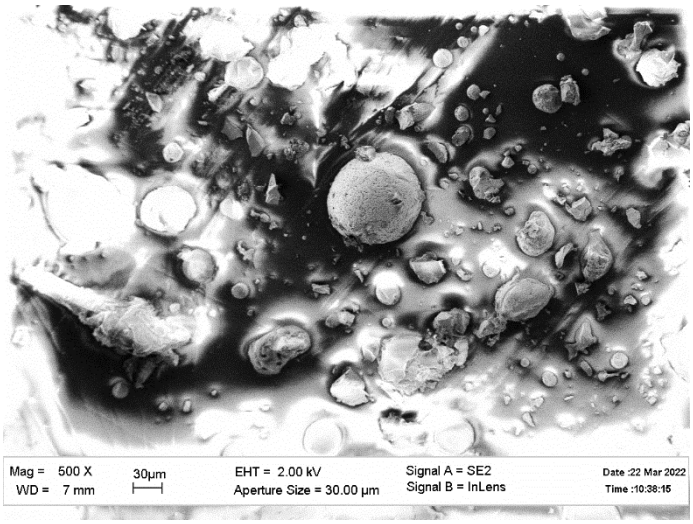


Рисунок 13 - Электронная микроскопия микровключений, образовавшихся в твердеющем растворе полистирола с растворенном в нем ранее бромидом лантана.

Если из такого раствора вытягиваются микроволокна, то зоны начального расположения микрокристаллов бромида лантана постепенно преобразуются в системы микронитей, в основном параллельных оси волокна (рис.14).

Рисунок 14 - Микрониточное расщепление волокна, вытянутого из раствора полистиролла с введенным в него бромидом лантана. Справа –начальная фаза, слева – конечная

Если же на такой раствор с бромидом лантана, который еще не затвердел, прикладывается электрическое поле указанной выше величины (100 В/см), то формируются периодические дендритообразные образования, выявляемые и оптической, и электронной микроскопиями (рис.15).

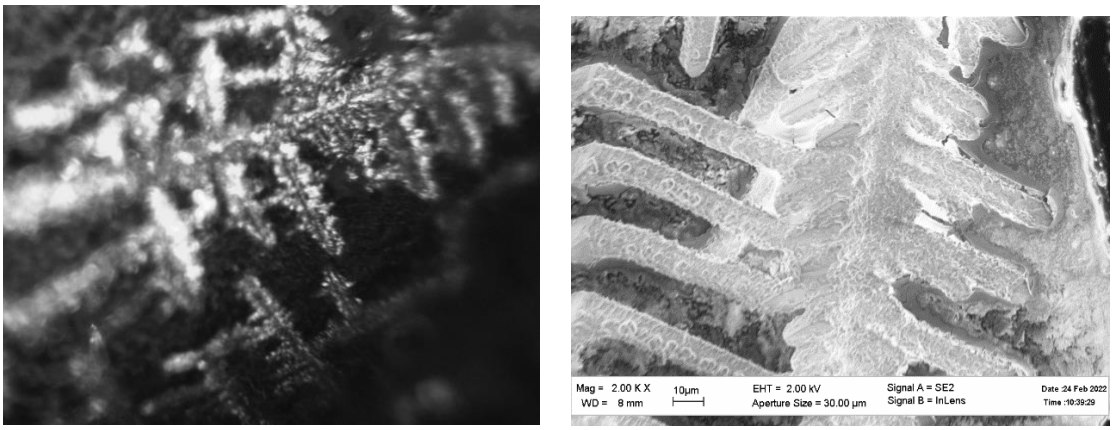


Рисунок 15 - Оптическая (слева) и электронная (справа) микроскопии дендритных микрокристаллов соединения бромида лантана с полистиролом в электрическом поле

Тем самым экспериментами установлены факты формирования качественно нового соединения с компонентами органики и неорганики, конкретный состав и свойства которого будут в ближайшее время выясняться. Один из побудительных мотивов к образования такого соединения – сильно выраженная тенденция полистирола и вообще материалов с двойными углеродными связями к галогенизации, т.е. смыканию некоторых их этих связей с атомами галогенов [61]. При вытягивании волокон из раствора полистирола с введенными туда микрокристаллами бромида лантана или микроиглами, образованными выращиванием из водного раствора бромида лантана с последующей стабилизацией раствором бромида лантана в полистироле, формируются микроволокна с параллельными их оси микронитями соединения бромида лантана и полистирола (рис.16).

Рисунок 16 - Оптическая микроскопия микрониточной сверхструктуры, сформированной при вытягивании волокна из раствора полистирола с бромидом лантана

Этот результат позволяет планировать формирование новых высокоразрешающих и высокочувствительных радиационных детекторов с сохранением рекордных детекторных параметров бромида лантана, но без его главных недостатков – аномальных гигроскопичности и хрупкости $LaBr_3$. Эти микроволокна могут стать базовым элементом сцинтилляционных матриц с осями волокон, перпендикулярных их плоскостям. В свою очередь такого рода матрицы могут стать базовыми элементами нового поколения сцинтилляционных детекторов с высоким пространственным разрешением, на основе которых можно создавать рентгеновские микроскопы по типу камеры-обскуры. Анализ экспериментов по формированию солей металлов из жидких растворов в электрическом поле показывает, что главные факторы, определяющие размеры, составы и морфологии,

вырастающих микрообразцов – химический состав и концентрация раствора, геометрия распределения электрического поля, температура и продолжительность процесса. Целенаправленное варьирование сочетаний этих условий дает возможность выращивать игольчатые, пластинчатые, дендритоподобные микрокристаллы регулируемыми составами, размерами и геометриями. Такие возможности были экспериментально подтверждены не только для бромида лантана, но и для сульфата и йодида цезия. Эти материалы активно используются для изготовления сцинтилляционных детекторов различных назначений [60]. Наши опыты показали, что сочетания микрокристаллов этих веществ с полимерными сцинтилляторами (полистиролом и др. [38,40]) имеют широкие перспективы практических применений в качестве композиционных сцинтилляционных микроволокон, периодических микропиксельных матриц и др. Морфологии внутренних распределений компонентов в этих композициях могут регулироваться в широких пределах. Выше приводились примеры периодических микромодуляций состава и оптических характеристик в направлениях, как параллельных оси волокна, так и перпендикулярных ей. На рис.17 показана оптическая микрофотография волокна из полистирола с внедренным в него периодическим дендритом иодида цезия.

Рисунок 17 - Участок вытянутого волокна полистирола с захваченным им из раствора периодическим микродендритом йодида цезия.

Обширные возможности варьирования составов и геометрий композиционных сцинтилляторов органика – неорганика открывает многообразные перспективы формирования радиационных детекторов нового поколения для обширного набора практических применений, в том числе рентгеновских микроскопов для изучения in situ динамики процессов в неорганических и органических объектах вплоть до прямых наблюдений жизнедеятельности в живых системах с пространственным разрешением на клеточном уровне. Это становится возможным благодаря многократному улучшению чувствительности, пространственного и временного разрешения детекторных матриц из композиций органика – неорганика с оптимально отрегулированными составом и микроструктурой. За счет этого наблюдения можно проводить в настолько слабом потоке рентгеновского излучения, что он не будет наносить вред биологическим процессам. Реальная отработка соответствующих методик возможна уже сейчас (с помощью имеющихся в ИФТТ РАН детекторных матриц) на насекомых, стойкость которых по отношению к радиации в сотни раз выше, чем у млекопитающих

Следует заметить, что матричные радиационные детекторы из композиций органика – неорганика можно делать не только описанными выше приемами внесения неорганических наполнителей заданных микрогеометрий в жидкие растворы органики с последующим формованием требуемых геометрий детекторных элементов, но и внедрением неорганических наполнителей в твердые органические заготовки посредством микродеформационного маркирования. К настоящему времени систематические исследования такого рода проводились нами на обратных сочетаниях материалов, т.е. внедрении органических наполнителей в неорганические матрицы

[39,40]. В этом случае используется введение органических веществ в неорганическую матрицу (йодид цезия, хлористый калий) посредством прокатки шарика по верхней поверхности образца с нанесением органики на поверхность. Обкатывающий шарик одновременно с локальным пластическим деформированием приповерхностного слоя материала внедряет туда наночастицы (молекулы), предварительно нанесенные на поверхность образца (рис.18).

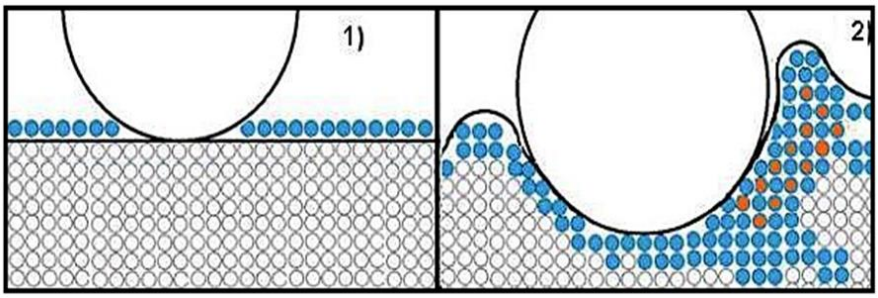


Рисунок 18 - Схема внедрения инородных веществ шариковой обкаткой поверхности с нанесенным на нее внедряемым веществом.

В предшествующих наших публикациях уже описывались многие особенности процессов внедрения инородных веществ в неорганические кристаллы шариковой обкаткой. Обращает на себя внимание необычно быстрое и глубокое внедрение за весьма ограниченное время. Если широко применяемая методика термодиффузионного легирования позволяет за несколько часов при температуре около тысячи градусов ввести инородные атомы на глубину порядка микрона, то шариковая обкатка с участием аналогичных материалов позволяет при комнатной температуре за время не более получаса проводить внедрение на глубину до сотни микрон. И это несмотря на то, что при комнатной температуре коэффициенты диффузии на несколько порядков ниже величин, соответствующих температуре термодиффузионного легирования. Для объяснения столь заметной аномалии был предложен механизм эстафетной трансляции внедряемых атомов и молекул по последовательности нанотрещин, открываемых и закрываемых в приповерхностном слое под действием сложных знакопеременных деформаций, генерируемых возвратно-поступательными движениями шарика (рис.19).

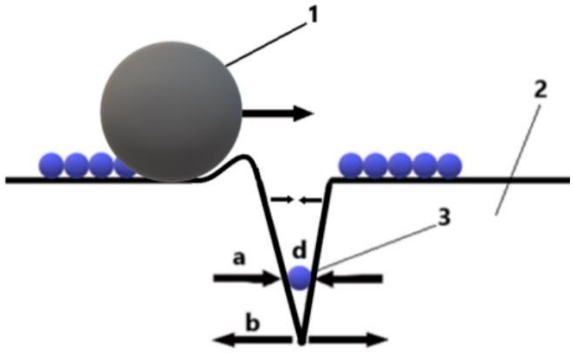


Рисунок 19 - Схема сверхглубокого внедрения эстафетным открыванием - закрыванием нанотрещин возвратно-поступательным движением обкатывающего шарика.

Создание растягивающего напряжений приповерхностного слоя приводит к раскрытию нанотрещины с ювенальными «берегами», т.е. внутренними поверхностями, не успевающими загрязниться окружающей атмосферой. Но времени раскрытия трещины достаточно для того, чтобы несколько внедряемых атомов успели с поверхности проникнуть в трещину. Затем при изменении направления движения шарика деформация сжимается, трещина закрывается, но на продолжении в глубину за захваченный трещиной кластер сжимающее напряжение по правилу рычага

сменяется на растягивающее. Это приводит к раскрытию нанотрещины глубже внедренного кластера, в результате чего он погружается еще глубже, осуществляя необычно быстрый массоперенос в глубину, инициированный шариковой обкаткой.

Такого родя процессы быстрого сверхглубокого легирования наблюдались и регистрировались видеозаписью с помощью оптической микроскопии in situ шариковой обкаткой модельных кристаллов йодида цезия и хлорида калия. Среди внедряемых материалов – наночастицы меди, никеля, двуокиси кремния, микрочастицы углерода в виде сажи, углеродная нанопена, полимерные молекулы полистирола и тефлона, органические углеводородные молекулы машинного масла, биоорганические компоненты в виде растертой зеленой массы растений и др. Конкретные микроморфологии внедрения сильно зависели от типа внедряемого вещества. Например, внедряемые наночастицы меди образовывали наклонные не пересекающиеся линии. Но наклонные линии из наночастиц никеля, внедряемых при тех же режимах шариковой обкатки, демонстрировали тенденцию к взаимным пересечениям, что можно объяснить взаимным притяжением частиц под действием их сильных ферромагнитных моментов. Микрочастицы из углеродной сажи также формировали наклонные непересекающиеся линии. Но углеродная нанопена, вводимая при тех же режимах, образовывала не наклонные линии, в перпендикулярные к поверхности. Это различие можно объяснить тем, что частицы сажи распадаются при деформировании на отдельные кластеры или атомы, взаимодействующие с дислокациями, продвигающиеся в глубину обкатываемого кристалла под действием деформаций от шарика. А так как оптимальные направления движения дислокаций наклонны к поверхности, формируемые углеродными следами линии также наклонны. Иная ситуация – при внедрении углеродной нанопены, атомы которой связаны друг с другом прочными ковалентными связями в двумерные сетки. Эти сетки не могут быть захвачены отдельными дислокациями и поэтому их траектории движения в глубину не коррелируют с наклонными дислокационными полосами, и направлены по кратчайшему пути перпендикулярно к поверхности.

Следует заметить, что далеко не всегда траектории внедряемых веществ имели прямолинейный характер. В ряде случаев – например, при вкатывании углеродной сажи или растертой зеленой массы наблюдались закручивания траекторий в спирали (рис.20).

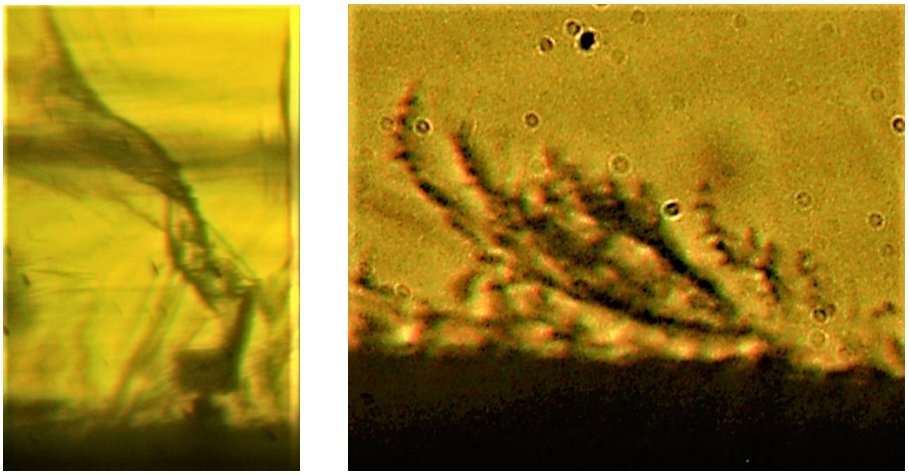


Рисунок 20 - Спиральные траектории массопереноса при обкаточном внедрении. Слева – зеленая масса, справа – микрочастицы углерода (сажа).

В жидких и газообразных средах турбулентности возникают при слишком больших потерях на трение при превышении градиентов сдвиговых скоростей порогового значения в виде числа Рейнольдса [62]. Спиральные завихрения массопереноса в твердой фазе, вероятно, тоже являются результатом самоорганизации, предназначенной в соответствии в принципом минимума производства энтропии для снижения потерь на нагрев трением. В дальнейшем мы

планируем детально исследовать конкретные механизмы формирования спиральных траекторий массопереноса.

Еще одно проявление аномалий массопереноса, активированного обкаточным деформированием – образование пространственно модулированного распределения углеродсодержащих скоплений при обкатке поверхности кристалла хлористого калия с нанесенным на нее микропорошком углерода в виде сажи (рис.21).

Рисунок 21 - Формирование модулированного квазипериодического распределения углерода, внедряемого обкаткой в объем кристалла хлорида калия.

В данном случае плотность внедряемого материала не убывает монотонно, как наблюдается в обычных ситуациях, от поверхности в глубину, а до некоторой глубины возрастает и только, проходя максимум концентрации на глубине порядка 50 – 100 микрон, начинает убывать. Кроме того, зависимость концентрации внедренного обкаткой вещества в параллельном поверхности направлении демонстрирует периодически модулированную картину. Оба эти факта (максимум концентрации на некоторой глубине и периодическая модуляция концентрации в направлении вдоль поверхности) свидетельствуют о нелинейных зависимостях скорости массопереноса от концентрации и других параметров процесса внедрения. При этом пространственное распределение следов массопереноса, первоначально имеющее вид наклонных к поверхности полос, постепенно заменяется на периодические ряды, параллельные и перпендикулярные поверхности. В известной нам литературе такого рода замена морфологии массопереноса объясняется формированием кристонов – структурных неоднородностей нового вида, образующихся при накоплении при деформации препятствий для обычного движения дислокационных рядов по наклонным траекториям [64].

Следует отметить, что ускорение диффузионного массопереноса инородных материалов при периодической пластической деформации – хорошо известное явление, используемое на практике. Например, похожий процесс происходит при «механическом легировании» порошковых материалов в шаровой мельнице, когда микрозерна подвергаются частым соударениям. Один из вариантов трактовки такого рода явлений основан на интенсивной генерации неравновесных вакансий, что способно многократно ускорить диффузионный массоперенос [65]. Наш случай по сравнению с соударениями в шаровой мельнице значительно лучше поддается прямым наблюдениям с видеорегистрацией in situ. С другой стороны, и математическое процесса деформирования шариковой обкаткой может быть значительно более адекватно реальной ситуации. Поэтому систематическое исследование описанных выше явлений, наблюдаемых при шариковой обкатке, с оперативным сочетанием модельных расчетов и проверочных экспериментов представляется нам целесообразным.

При внедрении шариковой обкаткой в кристаллы хлорида калия полистирола была обнаружена еще одна аномалия: следы массопереноса полистирола, проходящие на глубину порядка 100 микрон и более, имеют вид длинных тонких микронитей (рис.22).

Рисунок 22 - Оптическая микроскопия микроточного внедрения полистирола шариковой обкаткой в глубину хлорида калия. Горизонтальный размер кадра 200 микрон.

Так как полистирол при комнатной температуре весьма гибок и мягок, такая морфология не увязывается с вдавливанием этих молекул с поверхности в глубину обкатывающим поверхность шариком. Гораздо более адекватной воспринимается версия, что в результате деформирования шариком между молекулами полистирола и хлористым калием возникает притягивающее взаимодействие. То есть при обкатывании поверхности с полистиролом активируется какого-то типа соединение между компонентами этих двух веществ, в результате чего полистирол втягивается в глубину хлорида калия под действием химического связывания, а не вдавливания. В научной литературе достаточно подробно описано связывание подобного типа, возникающее между галогенами и участками полимеров с двойными межуглеродными связями. Применительно к полистиролу такой процесс носит название галогенирования полистирола. Похожим образом с полистиролом могут связываться бром из бромида лантана и йод из йодида цезия. Наноканалы, возникающие в пленках и волокнах полистирола в результате введения в него бромида лантана или йодида цезия, объясняются как результат такого взаимодействия, приводящего к образованию газообразного продукта.

Внешне похожие выходы наноканалов в виде наноотверстий были обнаружены при шариковой обкатке с машинным маслом нелегированной стали и меди (рис. 23).

Рисунок 23 - Цепочка выходов микроканалов водорода, образовавшегося из углеводорода при шариковой обкатке стали с машинным маслом

В данном случае образование наноканалов также приписывается формированию газообразного продукта. Но в данном случае таким продуктом является водород, освобождающийся из машинного масла, являющегося соединением углерода и водорода. При деформировании углерод их этого углеводорода вступает в соединение с металлом (железом или медью), образуя карбиды. Водород, когда его концентрация превысит растворимость при комнатной температуре, собирается в газовые нанопузырьки, давление внутри которых может превышать сотню атмосфер. Это было определено при анализе блистерных вспучиваний, образованных в стали при облучении ее протонами. Это явление хорошо изучено в атомной энергетике, т.к. является причиной деградации металлоконструкций атомных реакторов.

Заключение

В процессе исследований динамического формирования гетероструктур из композиций нескольких видов органических и неорганических веществ получено несколько новых научных результатов, в том числе:

Обнаружено активное взаимодействие кристаллического бромида лантана со смесью полистирола и бензола, приводящее к образованию микродисперсной композиционной структуры из производных этих веществ.

Сформировано соединение из композиции бромида лантана и полистирола, характеризуемое достаточными уровнями влагостойкости и трещиностойкости и поэтому имеющее перспективы для использования в радиационных детекторах повышенного качества.

При комбинированном химическом воздействии и деформационном вытягивании на вязкую смесь бромида лантана, полистирола и бензола обнаружено формирование микрокомпозиционных волокон с микрониточной внутренней сверхструктурой, ориентированной параллельно оси волокна.

Установлено, что посредством регулируемого воздействия электрического поля на водно-органические смеси полистирола и бромида лантана возможно формировать микрокристаллы с управляемыми составами и геометриями (игольчатые, пластинчатые, периодические дендритовидные).

Обнаружено сверхбыстрое и сверхглубокое внедрение инородных веществ как органической, так и неорганической природы в твердотельные матрицы путем шариковой обкатки при комнатной температуре.

Показано, что стимулированное деформированием активное химическое взаимодействие между матричными и внедряемыми веществами является одним из главных факторов, обеспечивающих рекордные параметры внедрения легирующих веществ включая и впервые произведенное сверхглубокое внедрение мягких органических и биоорганических материалов в твердые неорганические матрицы.

Впервые посредством внедрения инородного вещества в неорганическую матрицу шариковой обкаткой сформировано пространственно модулированное периодическое легирование на заданной глубине материала.

На основе полученных научных результатов показана реальная перспективность ряда новых научно-технических разработок, в том числе:

На базе композиций из органических и неорганических сцинтилляторов с управляемыми составами и структурами разработать макетные варианты универсальных радиационных детекторов для одновременной регистрации и диагностирования потоков гамма-излучения, тепловых и быстрых нейтронов.

На базе микроволоконных сцинтилляторов с оптимизированными по составам и сверхструктурам композициями разработать макетные варианты детекторных микроматриц для рентгеновских и гамма-микроскопов, работающих по принципу камеры – обскуры и способных in situ регистрировать динамические процессы в живых биосистемах на клеточном уровне и в неорганических материалах на уровне микрозерен.

На основе оптимизированных по составу и сверхструктуре композиций из биоорганических компонентов фотосинтеза растений неорганических наномасштабных материалов разработать макетные варианты солнечных батарей, отличающихся

высокой экологичностью и экономичной технологичностью с приемлемой энергетической эффективностью.

На основе результатов по формированию сверхструктур органика – неорганика шариковой обкаткой разработать лабораторные технологии и соответствующие конструкционные образцы следующих назначений:

Лабораторная технология антикоррозионной защиты конструкционных компонентов в полевых (в том числе и подводных) условиях.

Лабораторная технология повышения трещиностойкости конструкционных компонентов вкатыванием в приповерхностный слой органических или неорганических материалов, обеспечивающих повышение локальной вязкости с сохранением термостойкости и жаропрочности.

Лабораторная технология улучшения антифрикционных и гидрофобных свойств поверхности конструкционных компонентов вкатыванием в приповерхностный слой молекул тефлона или других веществ.

На основе данных о деформационно-химическом разложении углеводородов при обкатке покрытых ими металлических поверхностей разработать макетные методики деформационно-химического получения водорода с одновременным его аккумулированием молекулярными адсорбентами водорода типа хитозана, введенными в приповерхностный слой металла.

На основе формирования спиральных микроструктур в приповерхностных слоях кристаллов при их шариковой обкатке разработать макетные образцы оптических материалов, содержащих разомкнутые микрокольца, вносящие отрицательные вклады в магнитные и электрические поляризуемости приповерхностных слоев на оптических частотах. Изучить возможности формирования таким образом оптических метаматериалов с отрицательным показателем преломления.

На основе экспериментальных данных по регулированию шариковой обкаткой модулированных распределений микронных и субмикронных масштабов из легирующих материалов изучить возможности формирования электронных и оптических компонентов с модулированными заданным образом характеристиками (например, с чередованием в субмикронных масштабах полупроводниковых областей с n- и p- типами проводимости).

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кербер М.Я, и др., под ред. А.А. Берлина. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология./ М., Профессия, 2014.

2. П.-Ж. де Жен. Мягкие вещества, Нобелевская лекция по физике 1991 // УФН. — Т. 162, № 9. — С. 125-132.

3. L. Zhow, Introduction to Soft Matter Physics. 2019. https://doi.org/10.1142/11124 | March 2019.

4. И.В. Зимбицкий, Ю.И. Стасюк, Применение композиционных материалов в авиастроении 2014, Научный вестник МГТУ ГА, № 208.

5. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Заиков Г. Е. Полимерные нанокомпозиты. Многообразие структурных форм и приложений. — М.: Наука, 2009. 278 с.

6. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М., Наука, 1989. 348 с.

7. Полимерные отходы – актуальная экологическая и экономическая проблема. – [Электронный ресурс] http://ekscio.narod.ru/rest.htm.

8. A. Heeger. Нобелевская лекция по химии, 2000.

9. Рамбиди Н.Г. Нанотехнологии и молекулярные компьютеры / М., ФИЗМАТЛИТ, 2007, 256 с.

10. Щука А.А. Наноэлектроника / М., Бином, 2012, 342 с.

11. Кришталик Л.И. Белки как специфическая полярная среда процессов переноса заряда / УФН, т. 182, № 12, 2012, с. 1276-1300.

12. А.Д.Помогайло, А.С.Розенбсрг, И.Е.Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах. М: Химия, 2000.

13. Godovsky D.Yu., “Electron Behavior and Magnetic Properties of Polymer-NanoКомпозитosites”, Adv. Polym. Sci., 1995, v. 119, p. 79 - 122.

14. И.Д.Кособудский, В.В.Симаков, Н.М.Ушаков, Г.Ю.Юрков. Физическая химия наноразмерных объектов: композиционные материалы. Саратов: СГТУ. 2009.

15. Д. И. Рыжонков, В. В. Лёвина, Э. Л. Дзидзигури. — 3-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 365 с. : ил. — (Нанотехнологии).

16. Лепешов С.И., А.Е. Краснок, П.А. Белов, А.Е. Мирошниченко, Гибридная нанофотоника / УФН, т. 188, № 11, 2018, с. 1138-1154.

17. Wolf Y.I., Katsnelson M.I., Koonin E.V. , Physical Foungations of biological complexity / Proc. Nat. Acad. USA (PNAS), v.115, № 37, 2018, p. EB678-687. 2018 https://doi.org/10.1073/pnas.1807890115.

18.Кришталик Л.И. Белки как специфическая полярная среда процессов переноса заряда / УФН, т. 182, № 12, 2012, с. 1276-1300.

19. П.А. Трошин, Р.Н. Любовская, В.Ф. Разумов, Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития, Российские нанотехнологии, 2008, том 2, № 5 – 6.

20. В.Ф. Разумов, М.В. Алфимов. Прогресс в области исследования и разработок органических и гибридных материалов для нанофотоники, Труды МФТИ, том3, № 4, с. 22 – 32.

21. А.Н. Алешин, Солнечные элементы на основе полимерных и композитных (органика – неорганика) материалов,2012, Инновации, № 7 (165), с. 96 – 108.

22. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. (1992). "Фотоиндуцированный перенос электронов из проводящих пол\ъимеров на бакминстерфуллерен". Наука. 258 (5087): 1474-1476.

23. H. Hoppe and N. S. Sariciftci, Polymer Solar Cells, p. 1-86, in Photoresponsive Polymers II, Eds.: S. R. Marder and K.-S. Lee, Advances in Polymer Science, Springer, 978-3-540-69452-6 ISBN, Berlin-Heidelberg (2008).

24. P.M. Kuznetsov, P.A. Troshin et. al., Design of novel thiazolothiazole-based conjugated polymer for efficient fullerene and non-fullerene organic solar cells, Synthetic Metals, 2020, Vol. 268, 116508.

25. M.D. Bassi, L. Wouk, W. Renzi et. al., Non-radiative energy transfer in aqueously dispersed polymeric nanoparticles for photovoltaic applications, 2021, Synthetic Metals, Vol. 275, https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116740.

26. Ashby W.R.< Prinsiples of the self-organizing system / Transactions of the University of Illinois Symposium “Principles of Self-Organization”, Pergamon Press, London, 1962, p. 255-278.

27. Пригожин И., Д. Кондепуди, Современная термодинамика от тепловых двигателей до диссипативных структур / М., Мир, 2002, 461 с.

28. Хакен Г. Синергетика /М., Мир, 1985, 440 с.

29. Е.Н. Князева. С.П. Курдюмов. Законы эволюции и самоорганизация сложных систем, 1994, М. Наука, 236 с.

30. Малинецкий Г.Г. Синергетика, междисциплинарность и постнеклассическая наука XXI века // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2013. № 51. 36 с. URL: http://library.keldysh.ru.

31. Марков А. Рождение сложности. Эволюционная биология сегодня / М., АСТ-Corpus, 2015, 527 с.

32. Классен Н.В., Клубович В.В., Кулак М.М., Мышляев М.М. Особенности наноструктур, самоорганизующихся при деформационных и электромагнитных воздействиях / Перспективные материалы и технологии, Витебск, УО «ВГТУ», 2017, гл. 11, с. 214 – 229.

33. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел, Новосибирск, Наука, 1985, 255 с.

34. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения / Новосибирск, Наука, 2008, 290 с.

35. В.Я. Емелин, Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян, Дифракция и аномальное прохождение света в пластически деформированном сульфиде кадмия / Письма ЖЭТФ, т. 33, в. 6, 1981, с. 329-332.

36. Классен Н.В., Покидов А.П., Цебрук И.С. «Самоорганизация, свойства и перспективы применений динамических наноструктур» Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т. 2 / под ред. Чл.-корр. В.В. Рубаника.- Витебск: УО «ВГТУ», 2019.-317 с. ISBN 978-985-481-615-9 (т.2).

37. Г.А. Малыгин. Процессы самоорганизации дислокаций и пластичность кристаллов / УФН, т. 169, в. 9, 1999, с. 979 – 1010.

38. Г.А. Малыгин, Механизм деформационного упрочнения и образования дислокационных структур в металлах при больших пластических деформациях / ФТТ, т. 48, в. 4, 2006, с. 651-657.

39. I. S. Cebruk, A. P. Pokidov, V. V. Kedrov, N. V. Klassen. Dynamical forming and applications of nanocomposites from organic and inorganic components for new trends in material research and technologies. J. Phys.: Conf. Ser. 1309 012002 (2019).

40. I. S. Tsebruk, A. P. Pokidov, V. V. Kedrov, N. V. Klassen, Comparison of organic – inorganic nano-compositions created by different deformation – chemical techniques. Journal of Physics: Conference Series 1560 012043 (2020).

41. Классен Н.В., Кедров В.В., Покидов А.П. Шмытько И.М. “Deformation behavior features of composite of polystyrene with cesium sulfate filler during ultraviolet and X-ray irradiation”/ Inorganic Materials: Applied Research (2016), v. 7, p. 66 – 73.

42. Классен, Н.В., А.А. Васин, К.А. Полянин «О взаимодействии деформационной и фотонной самоорганизаций в конденсированных средах (обзор) журнал «Материаловедение» . – 2017. – № 10. – С. 7–14.

43. Klassen, N.V., A.A. Vasin, K.A. Polyanin On the Interaction of the Deformation and Photonic Self-Organizations in Condensed Media: Overview Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Vol. 9, Iss. 4. – P. 570–577.

44. N.V.Klassen, S.A. Vinokurov “Laser forming of nanostructures in aqueous suspensions”, J. Phys.: Conf. Ser. 1309 012005 (2019).

45. N.V. Klassen, M.M. Myshliaev “Mutual self-organization of dislocations, phonons, electrons and photons during plastic deformation” J. Phys.: Conf. Ser. 1309 012005 (2019).

46. J.Liu, et.al., Balancing Crystal Size in Small Molecule Nonfullerene Solar Cells through Fine Tuning in the Film-Forming Kinetics to Fabricate Interpenetrating Network, 2018, ACS Omega, 2018,3, 7603-7612.

47. Классен Н.В., Провоторов П.В. «The formation of super-long nano-chains during evaporation of metals by intensive impacts», Journal of Physics C. – 2021. – Vol. 2056, Iss. 1. – P. 12034.

48. Шмурак С.З., Кедров В.В., Классен Н.В., Шахрай О.А. «Импульсная рентгенолюминесценция композитов из неорганических частиц и органических люминофоров». Письма ЖТФ, 2012.т. 38. -№ 3: - стр. 10-17.

49. Шмурак С.З., Кедров В.В., Классен Н.В., Шахрай О.А., «Спектроскопия композитных сцинтилляторов», ФТТ, 2012, т.54, в. 11, с. 2128 – 2137.

50. N.V. Klassen, et.al. “Nanoscintillators for Microscopoic Diagnostics of Biological and Medical Objects and Medical Therapy”, 2009, IEEE Transactions on Nanobioscience, Vol. 8, No 1, p. 20 – 32.

51. Klassen, N.V., A.P. Pokidov, V.V. Kedrov, Improvement of Structure and Properties of Scintillation Composites by Centrifugation , // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Vol. 9, Iss. 1. – P. 141–146.

52. Ryzhenkov A.V., N. V. Klassen, and V. M. Masalov, Features of Structure and Properties of Biopolymer Composites with Inorganic Nanoparticles”, Inorganic Materials: Applied Research, 2014, Vol. 5, No. 4 pp. 312 – 317. © Pleiades Publishing, Ltd., 2015.

53. S. Padalkar, et. al., Nantural Biopolymers: novel templates for the synthesis of nanostructures, ACS journal of surfaces and colloids. https://core.ac.uk/reader/20650513?utm_source=linkout.

54. Voloshin R.A., et.al, (2017). Optimization and characterization of TiO2-based solar cell design using diverse plant pigmets, International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier Ltd, 42(12), pp. 8576-8585.

55. Mershin A., et. Al., (2012), Self-assembled photosystem – 1 biophotovoltaics on structures TiO2 and ZnO, Scientific Reports, 2, 234.

56. Санаев В.Г., Горбачева Г.А., Галкин В.П., Винокуров С.А., Куманяев С.Е., Классен Н.В. “Prospects for using unique physico-chemical properties of plants for self-regeneration in space”, AIP Conf. Proc. 2171, 180002-1–180002-7.

57. С.Н. Кузнецов, А.А. Кожевников, И.С. Цебрук, Н.В. Классен, Формирование и свойства наноструктур из зеленой массы растений для солнечных батарей, сб. трудов 12-й ежегодной конференции Нанотехнологического общества России, Москва, 2021, с. 192 – 103.

58. Фотосинтез. Электронный ресурс. Википедия. https://ru.wikipedia.org/wiki.

59. Классен Н.В., Провоторов П.В., Ершов А.Е., Устройство прямого преобразования ионизирующих излучений в электричество, Патент РФ на полезную модель №154180, опубликован 20.08.2015, Бюл.№ 23

60. Ершов А.Е., Классен Н.В., Курлов В.Н. Устройство для преобразования ионизирующих излучений в электрическую энергию Патент РФ на полезную модель № 144220, опубликован 10.08. 2014, Бюл. № 22.

61. Глобус М.Е., Гринев Б.В. Неорганические сцинтилляторы / Харьков, Акта, 2000, 408 с.

62. Ажгалиева А.С., Классен Н.В., Покидов А.П., Лихтер А.М., Т.Н. Фурсова, Цебрук И.С. “Diagnostgics of atomic-molecular interactions in nano-compositions organic – inorganic by means of infrared spectroscopy”, Journal of Physics C. – 2021. – Vol. 2056, Iss. 1. – P. 12035.

63. Турбулентность. Электронный ресурс, википедия. https://ru.wikipedia.org/wiki.

64. В.Г. Чащина, А.Г. Семеновых, М.П. Кащенко. Введение в кристонную модель формирования полос сдвига и мартенсита деформации в ГЦК – кристаллах. Уч. Пособие, Екатеринбург, Изд-во Екатеринбургского университета, 2020.

65. Клубович В.В., Кулак М.М., Хина Б.Б., о механизме ускорения диффузионного массопереноса легирующих примесей при периодической пластической деформации. Сб. трудов международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Витебск, 2018, стр. 54 – 57.

Глава 32 НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ В ИСХОДНОМ И ПРОКАТАННОМ СОСТОЯНИЯХ

Федоров В.А., Березнер А.Д.
Тамбовский Государственный Университет им. Г.Р. Державина,
г.Тамбов, Россия
fedorov-tsu.tmb@inbox.ru

Введение

Систематизированное теоретическое исследование свойств материалов, для которых имеет место процесс стеклования, является одной из основных нерешенных проблем физики конденсированного состояния [1]. Аморфные металлические сплавы (металлические стекла, МС) могут рассматриваться как системы с фазовым переходом (стеклованием), у которых отсутствует дальний порядок в атомной структуре, что достигается при неравновесном охлаждении исходного жидкого металлического расплава. Этот вид металлических сплавов является объектом непрерывных исследований [2-4] с момента их открытия [5]. Неупорядоченное состояние в металлических сплавах обеспечивает им ряд преимуществ по механическим [6], магнитным [7] и другим свойствам относительно сплавов с кристаллическим строением. При этом влияние различных внешних факторов, таких как нагрев, кислотное воздействие и др., остается мало изученным как теоретически, так и экспериментально.

Металлические стекла на основе алюминия находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря их легкости и удельной прочности [8,9]. Данные материалы также претерпевают нанокристаллизацию с образованием первичного алюминия при нагреве [10-14], что вызывает их дополнительное упрочнение. В них также развивается процесс структурной релаксации при нагреве [15].

Сплавы системы Pd-Cu-P обладают хорошей стеклообразующей способностью и относительно низкой температурой стеклования [16]. В частности, сплав $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$ с низкой температурой стеклования (T_g) и кристаллизации (T_x) и относительно большой областью переохлажденной жидкости является интересным объектом для изучения механического поведения при динамическом нагружении [17], хотя бы потому, что сплавы на основе меди являются широко распространенными материалами в электроэнергетике. В связи с этим, представляет интерес исследование механической деформации аморфных сплавов $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ и $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$ в условиях синергического воздействия нагрева с постоянной скоростью и дополнительного циклического нагружения – динамический механический анализ (ДМА).

Методы испытаний

Образцы сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ получали в атмосфере аргона (газопоглотитель Ti) методом дугового плавления компонентов, имеющих чистоту (масс. доли, %): Al 99.99; Y 99.9; Ni 99.9 и Co 99.9. Аморфные ленты толщиной около 40 мкм и шириной около 4.5 мм изготавливали методом спиннингования. Полученные образцы помещали между двумя плоскими стальными пластинами толщиной 1 мм и подвергали холодной прокатке с тангенциальной скоростью 0.628 м/с до уменьшения исходной толщины на 35 ± 5%. Ленты состава $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$, с шириной 2,5 мм и толщиной 0,025 мм были также изготовлены аналогичным методом, но без прокатывания. Образование

аморфной структуры подтверждали рентгеновской дифрактометрией с использованием монохроматического излучения Cu-Kα (рис.1).

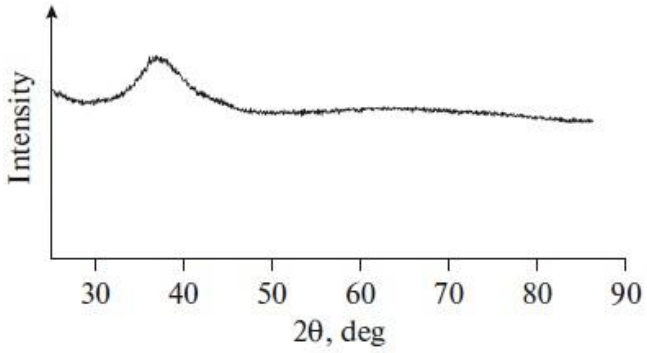


Рисунок 1 - Дифрактограмма сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$

Термическую стабильность образцов на основе алюминия и меди оценивали дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) при скорости нагрева 5 К/мин (рис.2), а для прокатанных образцов $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ скорость нагрева ДСК составляла 40 К/мин (ввиду слабого проявления теплового максимума при меньшей скорости).

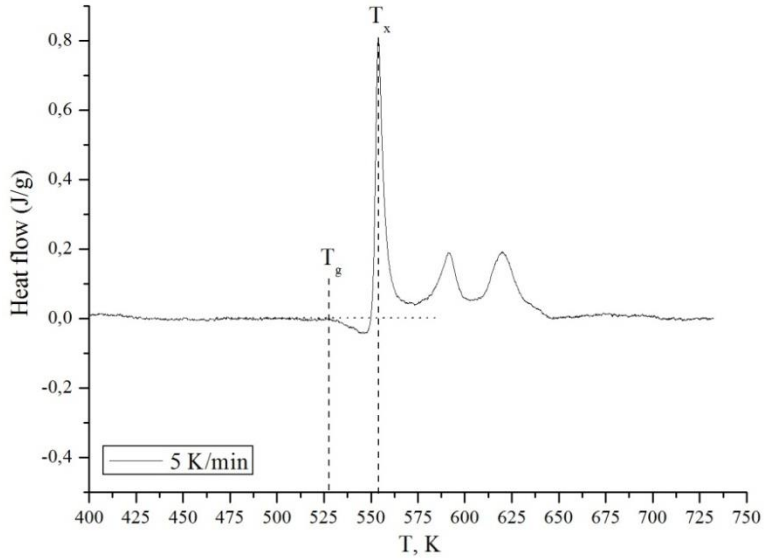


Рисунок 2 - Термограмма сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$

Температуры стеклования (T_g) и кристаллизации (T_x) для аморфного сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ равны 533 K и 553 K, соответственно. Образцы $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ исследовали на деформацию с использованием динамического механического анализатора Q800 (TA Instruments) в режиме нагрева до 540 K со скоростью ~ 5 К/мин; для прокатанных МС на основе алюминия нагрев осуществлялся до 673 K, а ленты $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$ нагревались до 537 K. Перед началом испытаний к образцам $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ прикладывали статичную растягивающую нагрузку 20 МПа, которая оставалась фиксированной до окончания эксперимента. В дополнение к статичной нагрузке, образец нагружали в синусоидальном режиме, с амплитудой 20 кПа и различными частотами: 0.3 Гц или 3 Гц. Для прокатанных образцов $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ статичная нагрузка задавалась равной 12 МПа, с амплитудой переменного нагружения 3,41 МПа. Образцы на основе меди находились в аналогичных экспериментальных условиях, со статическим и динамическим параметрами нагрузки 5 МПа и 35 кПа, соответственно.

При проведении деформационных испытаний по методике, указанной выше, аморфные образцы удлиняются с бóльшей скоростью, в отличие от экспериментов, в которых частота смены внешней нагрузки равнялась нулю (нагрев с постоянной скоростью при статичной нагрузке). После прокатки образцов $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$, а также при

испытании сплава $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$, проявлялось аналогичное изменение в скорости деформации. Прокатанные сплавы $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ испытывали только при частоте 3 Гц.

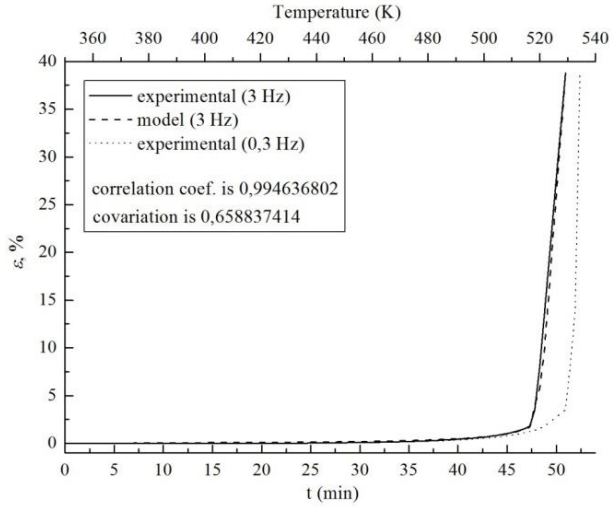
В работе выполнено моделирование влияния циклической нагрузки и нагрева с постоянной скоростью на деформацию указанных аморфных сплавов, а также проведен дальнейший анализ полученных результатов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

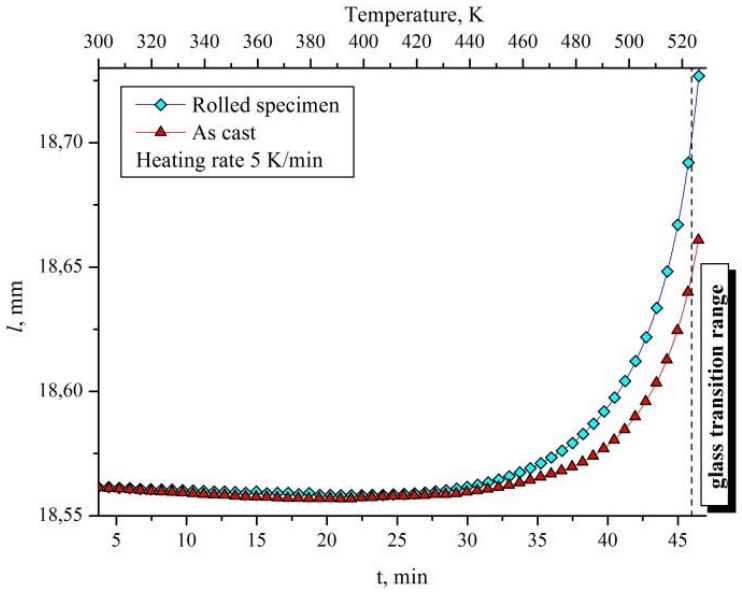
На рисунке 3 представлены экспериментальные зависимости деформации образца металлического стекла $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ при частотах нагружения 0,3 и 3 Гц. Экспериментальные данные с высокой точностью интерполируются гиперболической функцией [18]:

$$l(t) = l_0 + \frac{Ct}{B^2 - Bt}, \quad (1)$$

в которой l_0 – начальное показание триангуляционного датчика; C и B – аналитические параметры, имеющие фиксированные значения и размерность [м·с] и [с], соответственно. Параметр B соответствует значению времени (моменту) разрыва образца; t – текущее время деформации. Зависимость (1) является более подходящей к описанию, выше перечисленных, экспериментов в сравнении с суперпозицией экспоненциальных функций (от одного до трех слагаемых), что подтверждается машинной интерполяцией данных.



а)



б)

Рисунок 3 - Кривые деформации аморфных сплавов $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$: а) исходное состояние; б) динамика после прокатки

При этом весь процесс деформации, с учетом термического удлинения (Δ_{lCTE} = 64·10^{-6} мм, достигаемого при t = 5,7 мин.), рассматривается в рамках одной функции с наибольшим коэффициентом корреляции (свыше 0,99) и явно определенным физическим смыслом входящих параметров. При t~0, C связана с B соотношением $\dot{\varepsilon} l_0 B^2 \approx C$, в котором $\dot{\varepsilon}$ – производная от (1), вычисленная в относительном виде. Скорость нагрева образца задается постоянной, что позволяет однозначно определять температуру нагрева по заданному времени, согласно соотношению:

$$t = \frac{T - T_0}{V_T}, \tag{2}$$

в котором T_0 и T – начальная и конечная температуры нагрева, V_T – скорость нагрева. Поскольку при дифференцировании уравнения (1), а также при выполнении других математических операций, сохраняется размерность входящих в него величин [18], без уменьшения значения коэффициента корреляции, то предложенная гиперболическая зависимость может быть использована для дальнейшего аналитического описания эксперимента.

При моделировании, проведенных нами испытаний, образец удобно считать однородной, растяжимой «пружиной», которая действует на подвижный захват установки (материальную точку) возвратной силой реакции, ввиду действия на эту же точку внешней нагрузки со стороны испытательной машины. Положение материальной точки в пространстве характеризуется переменной $x=l(t)$, изменение значений которой определяется реакцией пружины. Уравнение движения, спроектированное на ось x (ось деформации), будет иметь вид:

$$m\ddot{x} = F_{load} - A\sin(\omega t) - F_{reaction}, \tag{3}$$

где m – масса материальной точки, $\ddot{x}$ – ускорение точки, F_{load} – заданная (постоянная) нагрузка со стороны испытательной машины, A – амплитуда внешних дополнительных колебаний нагрузки, ω – циклическая частота колебаний (2π·3 Гц = 6π рад/с), $F_{reaction}$ – сила реакции аморфного образца. Проекции уравнения движения на другие оси равны нулю. С учетом равенства (2), а также соотношения для величины относительной деформации ε, запишем:

$$\varepsilon = \frac{x(t) - x_0}{x_0} = \frac{Ct}{x_0(B^2 - Bt)} = \frac{C(T - T_0)}{x_0 B(BV_T + T_0 - T)}, \tag{4}$$

уравнение (3) может быть переписано в относительных величинах:

$$mx_0\ddot{\varepsilon} = F_{load} - A\sin(\omega t) - F_{reaction} = F_{load} - A\sin(\omega\frac{T - T_0}{V_T}) - F_{reaction} \tag{5}$$

x_0 – начальная длина образца, $\ddot{\varepsilon}$ – относительное ускорение деформации. Преобразование уравнения (1) к относительному виду (4) (без учета уравнения (2) или с его подстановкой вместо параметра t), с последующим двойным дифференцированием и подстановкой результата в (5), позволяет найти аналитический вид параметра силы реакции образца, как функции от частоты и времени деформации (или температуры):

$$\begin{aligned} F_{reaction}(\omega, t(T)) &= F_{load} - A\sin(\omega t) - \frac{2mC}{(B - t)^3} = \\ &= F_{load} - A\sin(\omega\frac{T - T_0}{V_T}) - \frac{2mCV_T{}^3}{(BV_T + T_0 - T)^3} \end{aligned} \tag{6}$$

Для дополнительной оценки применимости уравнения (6) к эксперименту необходим анализ поведения этой функции в интервале выполнения закона Гука (при $t \to 0$, $T \to T_0$ и $\Delta x \to 0$). Разрешая уравнение (4) относительно времени деформации и подставляя полученное выражение в (6), можно найти величину силы реакции как функцию от переменной Δx:

$$F_{reaction} = F_{load} - A\sin(\omega \frac{B^2 \Delta x}{C + B\Delta x}) - \frac{2mC}{(B - \frac{B^2 \Delta x}{C + B\Delta x})^3}. \quad (7)$$

В полученном выражении (7) последнее слагаемое, а также аргумент функции синуса преобразуем к общему знаменателю и, далее, пренебрегая малыми величинами $(\Delta x)^3$ и $(\Delta x)^2$, окончательно получим выражение для параметра силы реакции:

$$F_{reaction} \approx F_{elastic} = F_{load} - \frac{6m}{B^2}\Delta x - \frac{2mC}{B^3}. \quad (8)$$

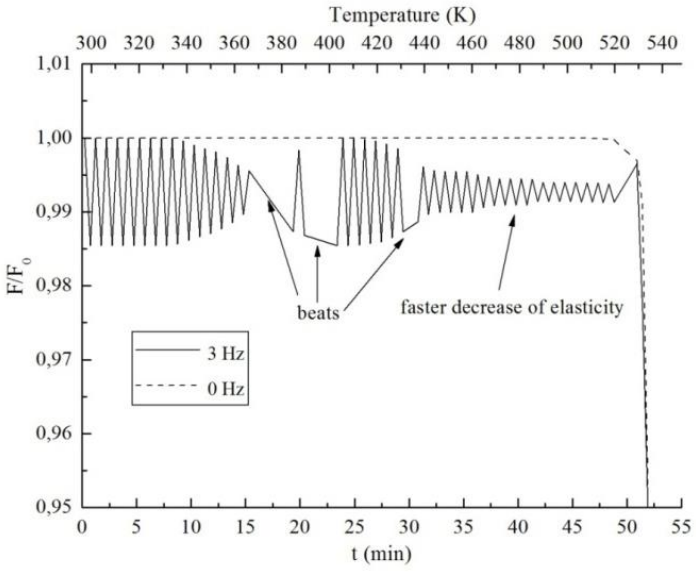
Из соотношения (8) видно, что слагаемые, не содержащие параметр Δx, имеют размерность силы – [Н]; коэффициент, стоящий при Δx, имеет размерность коэффициента жесткости – [кг/с^2]. Следовательно, уравнение (8) может быть также представлено в виде $F_{elastic} - Q \approx -k\Delta x$, который является обобщенной формой записи закона Гука. Таким образом, предложенная зависимость (6) является адекватной эксперименту, поскольку она позволяет аналитически осуществить переход величины силы реакции к закону Гука при начальных условиях деформации. Соотношение $k \approx \frac{6m}{B^2}$, полученное из выражения (8), дает возможность качественно оценить связь коэффициента жесткости образца и времени его разрыва при наличии пластической деформации.

Для аналитического описания конкретного неизотермического эксперимента, проведенного с заданной частотой механической нагрузки (3 Гц) на образцах $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$, рассмотрим функцию (6) в относительной форме, с сохранением времени в минутах:

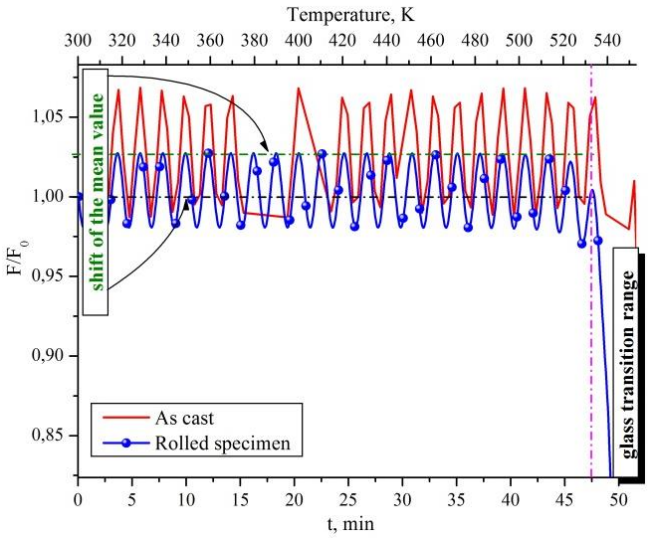
$$\frac{F_{reaction}(\omega \neq 0)}{F_0} = 1 - 0.0735\sin(6\pi t) - \frac{0.01}{(52.435 - t)^3} = 1 - 0.0735\sin(0.365T - 109.5) - \frac{202.7}{(851.2 - T)^3}; \quad (9)$$

$$\frac{F_{reaction}(\omega = 0)}{F_0} = 1 - \frac{0.01}{(52.435 - t)^3} = 1 - \frac{202.7}{(851.2 - T)^3}. \quad (10)$$

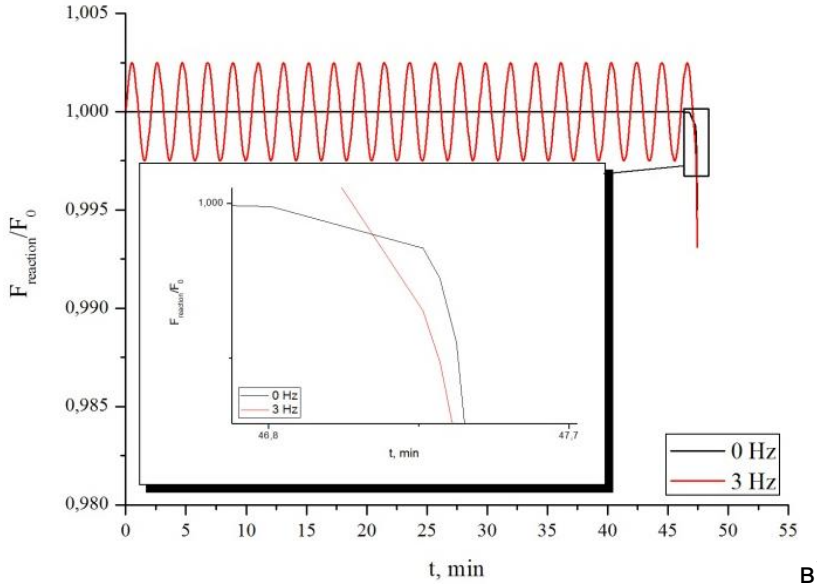
Уравнения (9) и (10) являются частными случаями уравнения (6) с заданными параметрами из эксперимента. Графики полученных зависимостей представлены на рисунке 4а. Как видно из рисунка, при воздействии циклической нагрузки сила реакции принимает меньшие значения, по отношению к случаю с нулевой частотой внешнего воздействия, в некотором временном диапазоне. Это демонстрирует причину ускоренной деформации указанных образцов при воздействии условий ДМА.



а)



б)

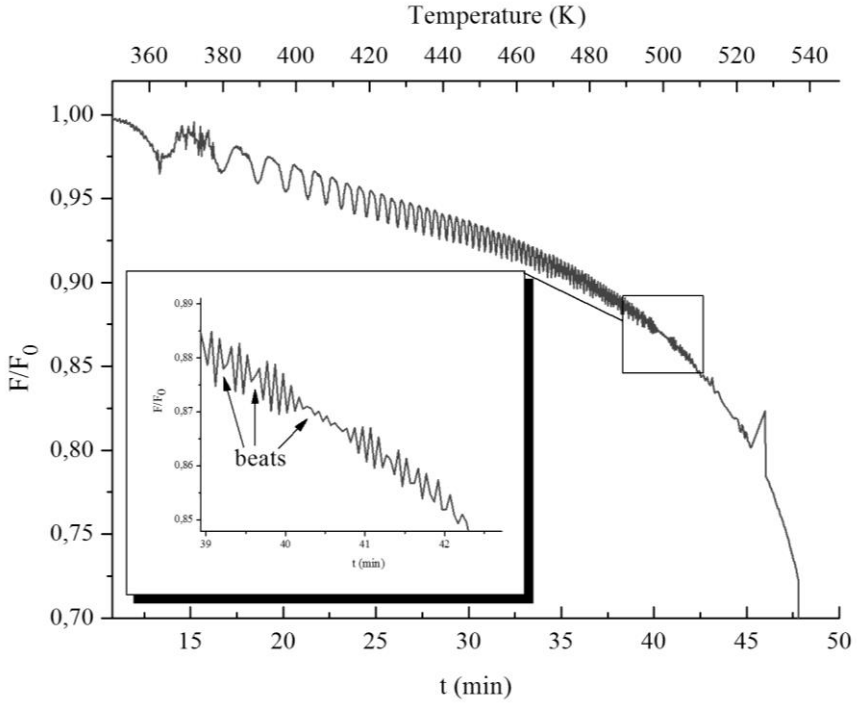


в)

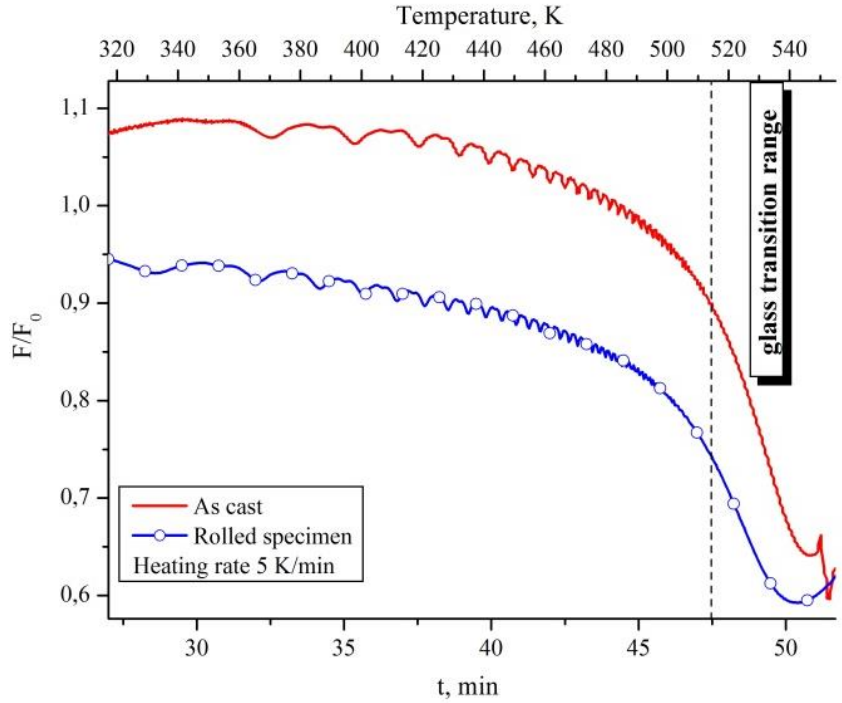
Рисунок 4 - Аналитические зависимости удлинения образца, построенные для случая равномерного нагрева во времени с синусоидальным циклом изменения дополнительной механической нагрузки: а) для лент $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$; б) для прокатанных сплавов $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ (3 Гц); в) для МС $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$

Воздействие внешней нагрузки с заданной ненулевой частотой существенно снижает упругость материала аналогично усталостному процессу деформации. При этом в рамках расчета, на кривых рисунка 4а,б наблюдаются биения, при 3 Гц, проявление которых может являться следствием действия нескольких колебательных мод в общем процессе деформации. В частности, биения могут являться результатом взаимного наложения процессов, вызванных термической деформацией, и процессов, обусловленных периодическим нагружением, т.е., термическая и механическая моды. Проявление указанных деформационных процессов может также приводить к возникновению интерференции и резонанса в материале. При этом динамика термической составляющей определяется гиперболическим слагаемым в (6); механическая составляющая описывается синусоидальным слагаемым в том же уравнении. Изображенные на рисунке 4 а,б, зависимости силы реакции сопоставимы с экспериментальными данными результирующей силы (рис.5). Для исключения начального дилатометрического расширения образца при нагреве и выхода испытательной машины на стабильный режим нагрузки, построение кривых рисунка 5 осуществляется с 12 или 20 минуты. Сравнение данных на рис.4 и 5 показывает, что расчетные значения силы реакции убывают медленнее по отношению к экспериментальным, т.е. имеется только качественное соответствие.

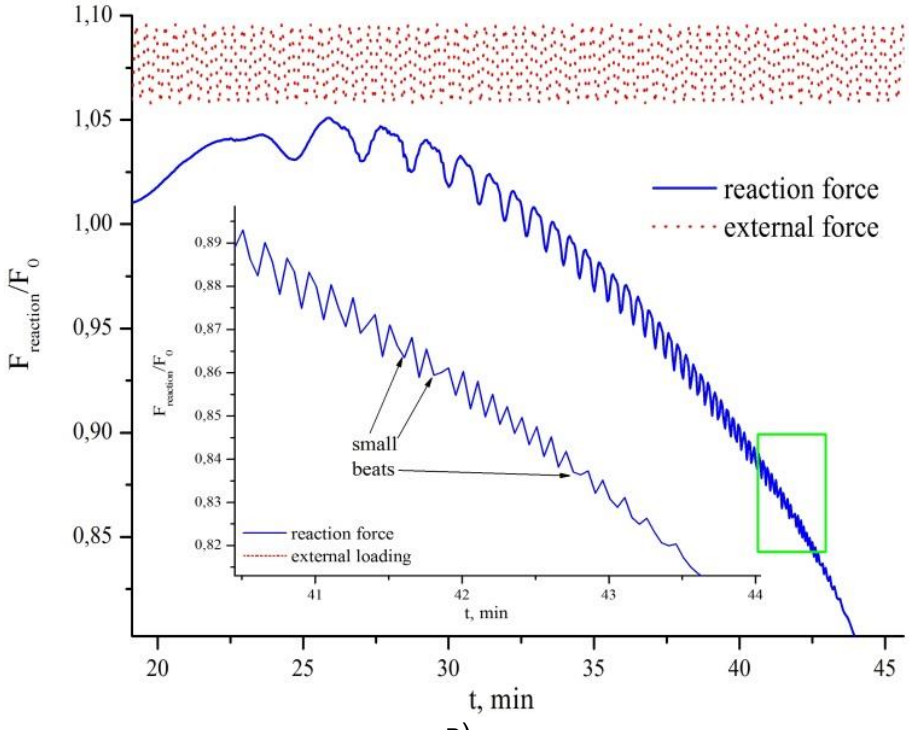
При этом амплитуды колебаний на рис. 5 убывают с течением времени, а, на экспериментальных кривых, также наблюдаются биения. Частоты колебаний, проявляющиеся на модельных и экспериментальных графиках отличны от частоты воздействия внешней нагрузки (вставка на рис. 5в, при 3 Гц), что может быть обусловлено влиянием нагрева и вязкоупругостью образца (отличие частоты колебаний на расчетной кривой однозначно связано с присутствием гиперболического слагаемого в уравнении (6)).



а)



б)

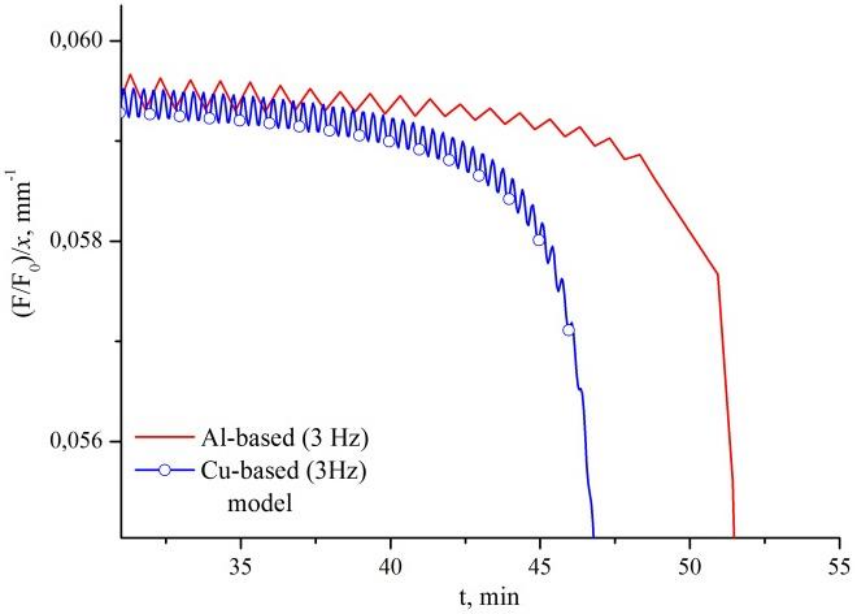


в)

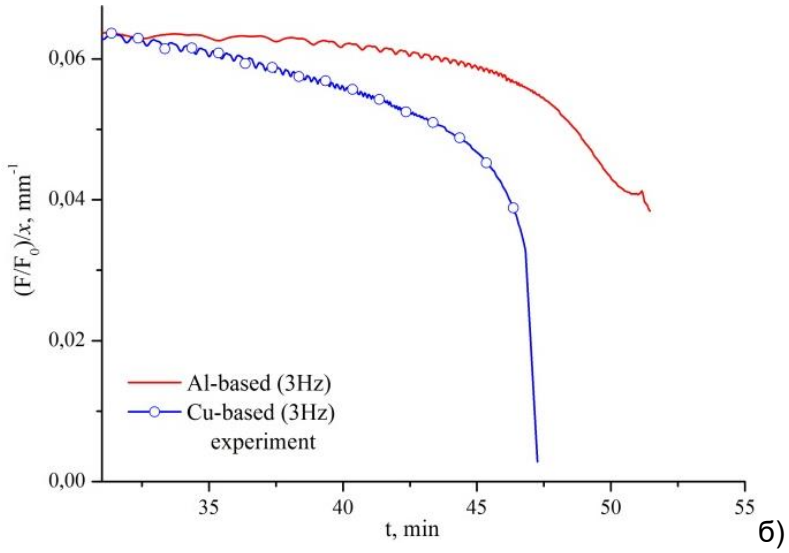
Рисунок 5 - Экспериментальные зависимости силы реакции образца $F(t)/F_0$: а) не прокатанные образцы $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$; б) прокатанные ленты $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$; в) МС $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$

При этом на экспериментальных кривых (рис.5) прослеживается возрастание частоты колебаний с течением времени, что не предсказывается модельными уравнениями. При циклическом нагружении в образце периодически возникает упрочнение, сменяющееся разгрузкой, т.е. накапливается энергия упругой деформации с последующей скачкообразной разгрузкой. С повышением температуры этот процесс ускоряется. Расхождение между моделью и экспериментом в данном случае обусловлено невозможностью учета дополнительной функциональной связи между частотой собственных колебаний образца и временем (или температурой) ввиду первоначальной гипотезы об однородности образца. В расчетах параметр

частоты деформации, входящий в аргумент синуса (уравнения 6), является фиксированной внешней величиной, задаваемой отдельно на испытательной машине вначале эксперимента. Фактически, рисунок 5 иллюстрирует сумму колебаний циклической внешней нагрузки и термоактивированных (гармонических) собственных осцилляций образца. При наложении внешней нагрузки (с частотой 3 Гц) и противодействии силы реакции образца с частотой $\omega(T)$ возникают биения на экспериментальных кривых. Из теории волновых процессов известно, что при сложении (биении) двух гармонических колебаний с частотами ω_1 и ω_2, частота результирующей волны ω_{result} определяется соотношением: $|\omega_1 - \omega_2| = \omega_{result}$, в котором (для нашего случая) $\omega_1 = 6\pi$ рад/с – частота внешней нагрузки, $\omega_2 = \omega(T)$ – собственная частота колебаний аморфного образца, зависящая от вязкоупругих свойств материала (коэффициента жесткости и др.). Графический расчет результирующей частоты ω_{result} по данным рисунка 5 позволяет найти собственную частоту колебаний образца в ходе всего процесса деформации. По мере увеличения температуры, собственная частота колебаний образца уменьшается ввиду спада жесткости, что при постоянной частоте внешней нагрузки дает увеличение частоты результирующих колебаний. Скачек силы на графиках рисунка 5 а,б (во временно́м интервале 45-52 мин.) вероятно достигается при подстройке частоты собственных колебаний до резонансного значения. При этом $\omega_2 / \omega_1 \approx 0.97$ вблизи значения времени начала скачка – 47 мин или 52,2 мин (490-550 К), что сопоставимо с необходимым условием равенства внешней ω_1 и собственной частоты ω_2 при резонансе. Таким образом, предложенная модель явно предсказывает существование биений и резонанса вместе с общим стремлением силы реакции материала к нулю (при возрастании времени деформации), что может быть использовано в дальнейшем для исследований механической деформации АМС в условиях нагрева и циклической нагрузки. При этом медные образцы практически не демонстрируют биений, что может быть объяснено их меньшей динамической вязкостью [19], на стадии пластической деформации, и, как следствие, – сниженным сопротивлением поперечной сдвиговой осцилляции. Различие в вязкости может быть обусловлено спецификой состава, дающей большую подвижность атомам сплава $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$ при термомеханическом воздействии. Упругие модули алюминия и меди (равные модулю Юнга, вначале деформации) состоят в соотношении $1{,}23 \cdot E_{Al} = E_{Cu}$, а с ростом температуры, E_{Cu} становится меньше E_{Al}, что подтверждается экспериментально и теоретически (рис.6).



а)



б)

Рисунок 6 - Графики упругого модуля $E(t)$ для сплавов $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$ и $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ на стадии пластической деформации: а) модельные кривые; б) экспериментальные графики

Ускорение деформации при воздействии переменной нагрузки можно также объяснить в рамках модели свободного объема Ф. Спепена [20]. При задании переменной нагрузки, вероятным процессом является уменьшение потенциального барьера, что, при сохранении свободной энергии нормально распределенных атомов МС, дает ускоренный переход такой системы к коллективному смещению (пластической деформации) [20], в отличие от случая постоянства внешней нагрузки. При этом свободная энергия системы АМС может не только оставаться постоянной, но и увеличиваться в процессе действия нагрева и переменной нагрузки, что приведет к еще более быстрой деформации материала. В обоих случаях (с постоянной или переменной свободной энергией атомной системы) увеличивается вероятность преодоления потенциального барьера все большим числом атомов, которые смещаются в сторону действия оси переменной нагрузки, образуя, с большей скоростью, суммарный свободный объем. Ускоренное коллективное смещение атомов (ускоренный рост свободного объема в образце) приводит к заметному увеличению скорости деформации на экспериментальных кривых с большой частотой приложения внешней нагрузки.

В довершение анализа различных состояний рассматриваемой колебательной системы, оценим вид поверхности силы упругости, задаваемой уравнением (6) и представленной на рисунке 7. Как следует из общего вида графика, при задании ненулевой частоты внешней механической нагрузки и линейного нагрева (2), для образца ленточного металлического стекла характерно проявление резонансных (или интерференционных) областей [21], подобных фигурам Хладни в акустике [22].

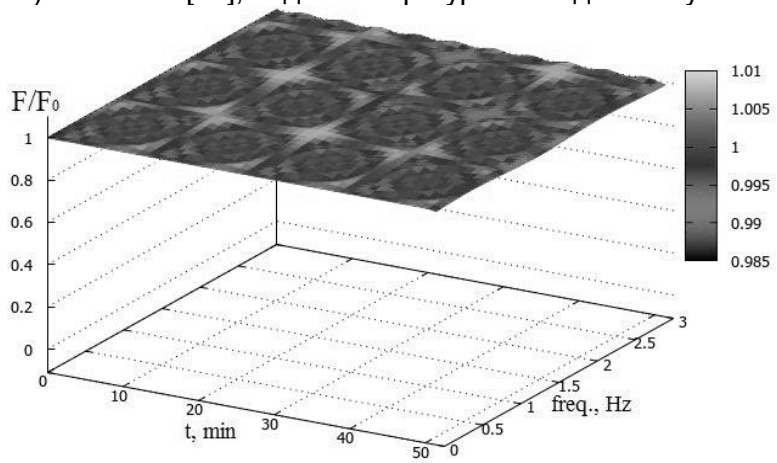


Рисунок 7 - Поверхность значений силы реакции

Биения, приведенные на рисунках 4 и 5, являются частью общей поверхности силы реакции и, следовательно, представляют собой отображение волновых процессов, происходящих в материале. В ходе экспериментов было отмечено, что при задании внешней частоты смены нагрузки свыше 10 Гц, возникает резонанс при комнатных температурах.

Заключение

Для металлических стекол $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ и $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$, исследованных в работе, возможны процессы резонанса, обусловленные одновременным наложением термической и осциллирующей механической составляющих нагрузки. Такое воздействие может приводить к ускоренной деформации и преждевременному разрушению образца на определенных значениях частот. При этом для образца характерно проявление волновых областей «узлов» и «пучностей», на которых сила упругости имеет фиксированное значение (области периодической устойчивости системы). Предложенная модель позволяет проводить анализ параметров сложного деформационного состояния в согласии с экспериментом.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №22-22-00226).

Благодарность

Авторы выражают благодарность А.И. Базлову, М.Ю. Задорожному и А.Г. Игревской – за подготовку исходных сплавов, проведение эксперимента и предварительную обработку образцов, соответственно. Отдельная благодарность выражается профессору Д.В. Лузгину – за совместную работу и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderson, P.W. Through the Glass Lightly / P.W. Anderson // Science, – 1995. – vol. 267. Issue 5204. – p. 1615–1616.
2. Betekhtin, V.I. Inherent submicroporosity and crystallization of amorphous alloys / V.I. Betekhtin, A.G. Kadomtsev O.V. Tolochko // Phys. Solid State, – 2001. – vol. 43. Issue 10. – p. 1892–1897.
3. Лузгин, Д.В. Объемные металлические стекла: получение, структура, структурные изменения при нагреве / Д.В. Лузгин, В.И. Полькин // Известия вузов: Цветная металлургия, – 2015. – Т. 6, – 43-52 с.
4. Li, N. Enhanced formability of a Zr-based bulk metallic glass in a supercooled liquid state by vibrational loading / N. Ling, X. Xu, Z. Zheng, L. Liu // Acta Mater., – 2014. – vol. 65. – p. 400–411.
5. Duwez, P. Structure and properties of alloys rapidly quenched from the liquid state / P. Duwez // Trans. Am. Soc. Metals, – 1967. – vol. 60. – p. 607–633.
6. Ketov, S.V. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain / S.V. Ketov, Y.H. Sun, S. Nachum, Z. Lu, A. Checchi, A.R. Beraldin, H.Y. Bai, W.H. Wang, D.V. Louzguine-Luzgin, M.A. Carpenter, A.L. Greer // Nature, – 2015. – vol. 524. – p. 200–203.
7. Berezner, A.D. Magnetic properties of Co-based and Fe-based tape amorphous alloys / A.D. Berezner, V.A. Fedorov, N.S. Perov, T.N. Pluzhnikova, D. Yu. Fedotov, A.A. Shlikova // J. Phys.: Condens. Matter., – 2020. – vol. 32. – p. 1–9.
8. Inoue, A. Al-Ni-Y-Co amorphous alloys with high mechanical strengths, wide supercooled liquid region and large glass-forming capacity, Mater. Trans. JIM, –1990. – vol. 31. – p. 493–500.
9. Louzguine-Luzgin, D.V. Comparative study of the effect of cold rolling on the structure of Al–RE–Ni–Co (RE = rare-earth metals) amorphous and glassy alloys / D.V. Louzguine-Luzgin, A.Inoue // J. Non-Cryst. Solids, – 2006. – vol. 352. – p. 3903–3909.
10. Inoue, A in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths // ed. K.A. Gschneidner, L. Eyring // North Holland, – 1995. – vol. 24. – p. 83.

11. Лузгин, Д.В. Аморфные и нанокристаллические материалы на основе алюминия / Д.В. Лузгин // Металловедение и термическая обработка металлов, – 2011. – Т. 10, – 12-17 с.

12. Абросимова, Г.Е., Влияние концентрации редкоземельного компонента на параметры наноструктуры в сплавах на основе алюминия / Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин // Физика твердого тела, – 2009. – Т. 51, – 1665-1671 с.

13. Абросимова, Г.Е., Фазовые превращения при кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-RE / Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, И.И. Зверькова, Ю.В. Кирьянов // Физика металлов и металловедение, – 2002. – Т. 94, №1, – 113-118 с.

14. Wang, J.Q. Enhance the thermal stability and glass forming ability of Al-based metallic glass by Ca minor-alloying / J.Q. Wang, Y.H. Liu, S. Imhoff, N. Chen, D.V. Louzguine-Luzgin, A. Takeuchi, M.W. Chen, H. Kato, J.H. Perepezko, A. Inoue // Intermetallics, – 2012. – vol. 29. – p. 35–40.

15. Lei, T.J. Shear transformation zone analysis of anelastic relaxation of a metallic glass reveals distinct properties of α and β relaxations / T.J. Lei, L. Rangel DaCosta, M. Liu, W.H. Wang, Y.H. Sun, A.L. Greer, M. Atzmon // Phys. Rev. E, – 2019. – vol. 100. – p. 1–8.

16. He, Y. Synthesis and Properties of Bulk Metallic Glasses in Pd-Ni-P and Pd-Cu-P Alloys / Y. He, R.B. Schwarz // MRS Proceedings, – 1996. – vol. 455. – p. 455–495.

17. Zadorozhnyy, V.Yu. Investigation of structure and thermal properties in composite materials based on metallic glasses with small addition of polytetrafluoroethylene / V.Yu. Zadorozhnyy, M.V. Gorshenkov, M.N. Churyukanova, M.Yu. Zadorozhnyy, A.A. Stepashkin, D.O. Moskovskikh, S.V. Ketov, L.Kh. Zinnurova, A. Sharma, D.V. Louzguine-Luzgin, S.D. Kaloshkin // J. Alloys Compd., – 2017. – vol. 707. – p. 264–268.

18. Fedorov, V.A. Determining the Form of a Hydrodynamic Flow upon Creep of an Amorphous Cobalt-Based Metal Alloy in a Variable Temperature Field / V.A. Fedorov, A.D. Berezner, A.I. Beskrovnyi, D. Neov // Tech. Phys. Lett., – 2018. – vol. 44. – p. 678–680.

19. Berezner, A.D. Deformation of Cu-Pd-P metallic glass under cyclic mechanical load on continous heating / A.D. Berezner, V.A. Fedorov, M.Yu. Zadorozhnyy, I.S. Golovin, D.V. Louzguine-Luzgin // Theoretical and Applied Fracture Mechanics, – 2022. – Vol. 118. – p. 1–6.

20. Spaepen, F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses / F. Spaepen // Acta Metallurgica, – 1977. – vol. 25. – p. 407–415.

21. Israelachvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces, Elsevier, 2011, 710 p.

22. Dorrestijn, M. Chladni Figures Revisited Based on Nanomechanics / M. Dorrestijn, A. Bietsch, T. Açıkalın, A. Raman, M. Hegner, E. Meyer, Ch. Gerber // Phys. Rev. Lett., – 2007. – vol. 98. – p. 026102-1–0261.

Глава 33 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ АТОМОВ В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ α-Fe МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Филиппова В.П.*, Блинова Е.Н.*, Рассадина Т.В.**
** ГНЦ «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»,*
г. Москва, Россия;
varia.filippova@yandex.ru
*** "МИРЭА - Российский технологический университет",*
г. Москва, Россия; sansanaa@mail.ru

Обсуждаются закономерности формирования интеркристаллитных и поверхностных сегрегаций растворенных атомов, образующихся в результате внутренней адсорбции в малоуглеродистых сталях и сплавах на основе α-Fe при изотермических выдержках в вакууме. Предложен математический подход анализа спектров потерь энергии Оже-электронов, позволяющий экспериментально определять толщину слоя поверхностных сегрегаций с точностью до одного атома.

1. Введение

Сегрегации, образующиеся на поверхности сплава при выходе растворенных атомов из объема в результате внутренней адсорбции, с термодинамической точки зрения не отличаются от сегрегаций на межзеренной (интеркристаллитной) границе, поскольку в обоих случаях стимул к сегрегированию один: уменьшение повышенной энергия дефектной кристаллической решетки. Общей особенностью для внешней поверхности и областями между границами зерен (ГЗ) в поликристалле является нарушение периодичности расположения атомов и повышенная концентрация дефектов.

Отличие заключается в том, что свободная поверхность разделяет не два совершенных кристаллита, а кристаллит и вакуум. В последнем случае, смещение атомов из положения равновесия сравнительно меньше, а количество ненасыщенных атомных связей - больше. В связи с этим, как утверждается в [1], энергия свободной поверхности всегда больше энергии ГЗ и приближается по величине к большеугловой ГЗ.

Отличия могут быть в скоростях достижения равновесной концентрации. Так как в первом случае атомы приходят с одной стороны, а во втором – с двух, то в зернограничной сегрегации более высокий уровень концентрации должен достигаться за более короткое время; хотя это и не очевидно, поскольку внешняя поверхность содержит большее количество потенциальных мест адсорбции. Возможно также существование концентрационного количественного различия атомов разного сорта [2,3,4].

Так или иначе, при экспериментальном или теоретическом исследовании внутренней адсорбции рассматривают аналогию между сегрегациями атомов, образующимися на внешней и внутренних поверхностях [5, 6].

Считается, что основным стимулом к образованию интеркристаллитных и поверхностных сегрегаций являются локальные искажения объема, вносимые растворенными атомами в кристаллическую решетку, которые снимаются после выхода атома в область сегрегации [7]. В работе [8] методом рентгеновской дифрактометрии исследовались искажения, вносимые растворенными атомами в объем ОЦК кристаллической решетки α-Fe. Было показано, в частности, что растворенные по типу внедрения атомы твердого раствора увеличивают общий объем кристалла, т.к. создают области локального растяжения. В твердых растворах замещения возможно как увеличение периода кристаллической решетки, так и уменьшение, в зависимости от природы атомов [8, 9, 10]. В частности, в работе [8] методом рентгеновской дифрактометрии показано, что P, S, Si уменьшают период кристаллической решетки твердых растворов на основе α-Fe, а Ni, Cr, Mo, Al, Sn, B, N, C – увеличивают.

Методы химического анализа определяют усредненное содержание примесей в объеме сплава, но не могут количественно характеризовать состав сегрегации, поскольку не являются локальными [11]. С другой стороны, современные локальные методы анализа поверхности, такие как Оже- и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС), позволяют определять соотношение элементов в поверхностном слое толщиной в несколько атомов, но не надежны в количественном определении абсолютных величин концентраций, поскольку не являются стандартными [12, 13].

Большинство известных теоретических и экспериментальных работ по изучению внутренней адсорбции, [2–7, 14], направлены на установление соотношения между объемной и поверхностной концентрациями компонентов стали или сплава при различных режимах термообработки. В настоящей работе предпринимается попытка исследовать расположение атомов в поверхности, с целью определения закономерностей формирования атомной структуры поверхностных сегрегаций, сформировавшихся в результате внутренней адсорбции в сталях и сплавах железа.

В качестве объекта исследования рассмотрен сплав на основе α-Fe, подвергнутый изотермической выдержке в вакууме при различных температурах. При изучении структуры атомных конфигураций поверхностных сегрегаций был развит подход, основанный на методиках, описанных в работах [8, 15].

2. Материалы и методы исследования

2.1. Подготовка исследуемых образцов

Исследуемый сплав, на основе карбонильного железа, выплавляли в вакуумной печи типа «Бальцерс». Вес слитка, после снятия окалины и удаления головной и донной части, составлял 14 кг. Последующую обработку (ковку, горячую прокатку) проводили с нагревом в водородной атмосфере. Затем, осуществляли прокатку полос на толщину 1 мм при комнатной температуре на воздухе.

Из приготовленной описанным выше способом заготовки сплава вырезали образцы в виде квадратов 10х10 мм, толщиной 1 мм; далее, их подвергали окончательной термической обработке с нагревом в вакуумных кварцевых ампулах, с выдержкой при постоянной температуре 1153К, 10 часов, и резким охлаждением в воде до комнатной температуры. После закалки образцы подвергали электрополировке для удаления окисной пленки и снятия поверхностного наклепа. Окончательная толщина образцов была 500±20 мкм.

По данным рентгеновской дифрактометрии, все приготовленные образцы были в гомогенном однофазном состоянии, соответствующем твердому раствору на основе α-Fe. Химический состав определяли с использованием аттестованных методик, на основе стандартов, принятых в черной металлургии Российской федерации [11]. В Таблице 1 приведены точные значения периода кристаллической решетки и объемные концентрации основных компонентов и примесей исследуемого сплава Fe-0,13P-0,007S-0,025N-0,03C (атомный %) в исходном состоянии: $a_{спл}$ − период ОЦК кристаллической решетки сплава; ($a_{спл}$-a_{Fe}) − отличие периода кристаллической решетки сплава от чистого α-Fe (здесь, a_{Fe} = 2,86640·10^{-1} нм).

Таблица 1 - Период кристаллической решетки и объемные концентрации основных компонентов и примесей в исходном состоянии исследуемого сплава: Fe-0,13P-0,007S-0,025N-0,03C (%, ат.)

Концентрации основных растворенных компонентов в объеме сплава, X^i_V, % (ат.)					$a_{спл}$, 10^{-1} нм	($a_{спл}$-a_{Fe}), 10^{-6} нм
P	**S**	**N**	**C**	Другие элементы		
0,1278	0,007	0,0247	0,0279	0,0579 **Al** 0,0536 **Si**	2,86581	-59

2.2. Методика оценки концентрации химических элементов в поверхностных сегрегациях методом Оже-спектроскопии

Исследования поверхности сплава на основе α-Fe проводили в рабочей вакуумной камере спектрометра “ESCALAB MK-II” (фирмы “VG”, Великобритания), где происходило формирование сегрегаций растворенных элементов сплава при изотермическом нагреве. Предварительно, скоблением в подготовительной камере при разряжении порядка 10^{-8} Па, производили очистку поверхности исходных гомогенных образцов от атмосферного окисления. Далее, каждый образец изотермически нагревался в рабочей камере при вакууме не хуже 10^{-7} Па. Температура изотермической выдержки образцов (данного состава, смотри таблицу 1) варьировалась от 300 К до 950 К.

Как известно, при проведении анализа состава поверхности методом Оже-спектроскопии (ОЭС) поверхность образца бомбардируется первичными электронами, которые вызывают эмиссию вторичных электронов, которые, в свою очередь, взаимодействуют с электронами на внутренних оболочках атомов. Таким образом, в формировании спектра Оже-электронов участвует три электронных уровня в атоме, обозначаемых латинскими буквами, например: LMM – линия Fe; KLL − линия C; KLL-линия N; LMM-линия S; LMM-линия P. Расположение пиков N(E) на энергетическом спектре строго определено для каждого химического элемента (кроме водорода и гелия), и является его индивидуальной характеристикой, как описано в [12,13]. С помощью детектора измеряется количество вторичных электронов N(E), приходящихся на интервал энергии E+ΔE. Вследствие высокого фона обратно рассеянных первичных электронов, удобнее регистрировать дифференциальный сигнал: d N(E)/dE вместо N(E). В дифференциальном представлении каждая Оже-электронная линия характеризуется положительным и отрицательным пиком.

Для примера, на Рис.1. представлены дифференциальные электронные спектры из работы [14], полученные от поверхности образцов стали 35Г2 после двух различных режимов термообработки: после закалки с 1203 К (рис.1, а) − в спектре присутствуют Оже-линии железа, азота и углерода; после отпуска 1023 К, 600 с (рис.1, б) − наблюдаются линии железа (Fe), углерода (C), серы (S), фосфора (P).

Определение химического состава поверхности методом Оже-спектроскопии осуществляется качественно, что достигается сопоставлением энергий регистрируемых пиков (обычно энергий отрицательных пиков) с положением линий Оже-электронов эталонных чистых веществ, которые известны. Разница амплитуд между пиками (Δ на рис.1, б) является в первом приближении мерой относительных величин концентраций рассматриваемых элементов.

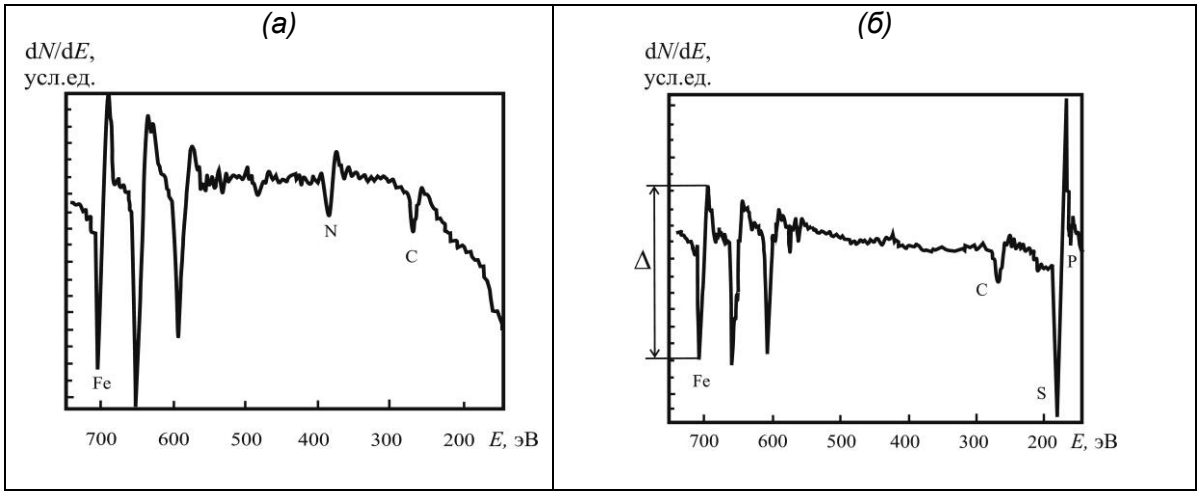


Рисунок 1 − Дифференциальный спектр Оже-электронов, полученный с поверхности образца стали 35Г2 после двух различных термообработок:
(а) закалка с 1203 К в воду; (б) закалка с 1203 К в воду, отпуск 1023 К, 600 с

В настоящей работе, как и на приведенном выше примере, энергия E первичного пучка электронов составляла 3 кэВ, при $\Delta E/E$ = const; напряжение модуляции − 5,0 В; скорость записи спектра − порядка 0,2 эВ/с. Спектры Оже-электронов записывали с интервалами от 10 минут до 2 часов. Режим записи спектров Оже-электронов выбрали исходя из принципов, описанных в [12, 13], так чтобы обеспечить высокую экспрессность при заданных режимах термообработки в вакууме и достаточно хорошее разрешение для анализа тонкой структуры спектров. Толщина анализируемого поверхностного слоя при описанных выше условиях составляет порядка 5 размеров атомов, что сопоставимо с глубиной выхода Оже-электронов атомов железа, имеющих энергию связи 703 эВ.

Для анализа элементного состава сегрегаций (X^i_b) использована методика расчета, описанная в [12, 13], где отношение поверхностной и объемной атомных концентраций (X^i_b/X^i_v) элемента i приравнивали к отношению его Оже-спектральных линий до и после изотермической выдержки. В качестве эталонов рассматривали значения (X^i_v) каждого элемента в сплаве, определенные стандартными методами химического анализа (Таблица 1).

2.3. Методика исследования атомных конфигураций в поверхности

Атомные конфигурации на поверхности сплавов можно исследовать анализируя протяженную тонкую структуру спектров потери энергии вторичных электронов. Суть метода исследования, изложенная в [15, 18], заключается в следующем. При облучении исследуемой поверхности потоком первичных электронов с энергиями в несколько кэВ наблюдается эмиссия фото- и Оже-электронов, которая фиксируется на электронном спектре наряду с потоком упруго рассеянных первичных электронов. Вторичные электроны сталкиваются с атомами, окружающими центр их эмиссии, и рассеиваются. Наложение процессов, происходящих в различной последовательности: потери энергии электронов и их упругого рассеяния на ближайшем атомном окружении, - приводит к интерференции, что отражается на электронном спектре в виде протяженной тонкой структуры (осцилляций). Эта протяженная тонкая структура наблюдается вблизи линий фото- и Оже-электронов со стороны низких энергий, как и для упруго рассеянных первичных электронов. Точное обобщенное название метода: исследование протяженной тонкой структуры спектров потери энергии электронов (electron energy loss fine structure spectroscopy). Сокращенно: EELFS – название метода для упруго-рассеянных электронов; AEELFS — для Оже-электронов (Auge-electron energy loss fine structure spectroscopy).

Практическое отличие EELFS от AEELFS заключается в том, что первый дает усредненную картину распределения атомов в поверхности, а второй – индивидуальное томное окружение. При этом, исходные экспериментальные электронные спектры, представляющие собой зависимость количества регистрируемых Оже- или упруго-рассеянных электронов от их энергии, реконструируются в функции от межатомного расстояния, с использованием математического Фурье-преобразования, как описано в [15, 18]. Положение пиков на преобразованных таким образом спектрах, называемых далее экспериментальными Фурье-трансформантами (ЭФТ), соответствует радиусу координационных сфер (расстоянию от рассматриваемого центрального атома), а высота (амплитуда) каждого пика коррелирует с плотностью атомов на поверхности соответствующей координационной сферы, [15, 18].

Как пример, ЭФТ из работы [15], показанные на Рис. 2 представляют функции радиального распределения атомов в ближайшем индивидуальном окружении C, N, S, P в сегрегации на поверхности стали 35Г2, полученные Фурье-преобразованием спектров потерь энергии Оже-электронов, из Рис.1, методом AEELFS: а) около KLL-линии C; б) около KLL-линии N; в) около LMM-линии S; г) около LMM-линии P (здесь: латинские буквы K, L, M – принятое обозначение электронных уровней, участвующих в формировании Оже-электронов).

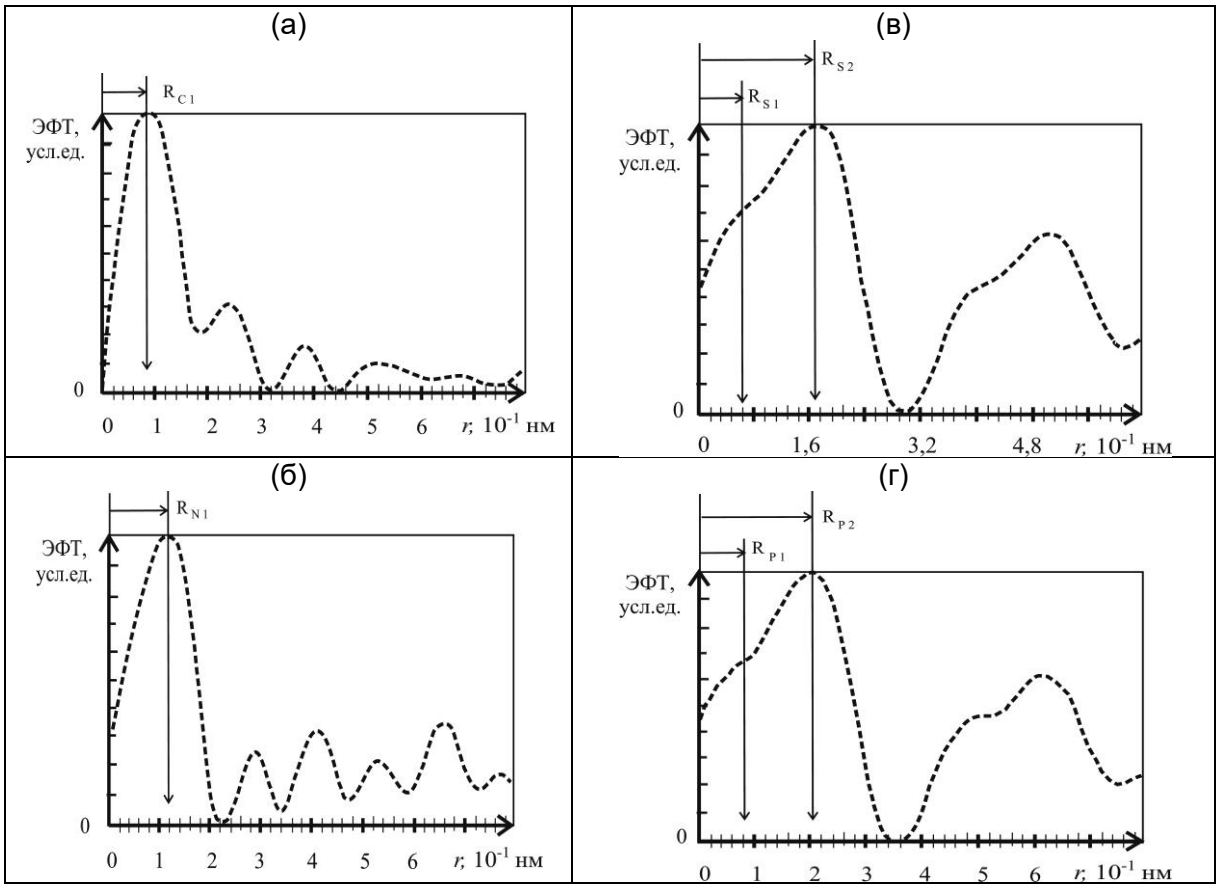


Рисунок 2 - ЭФТ спектров потерь энергии Оже-электронов, из рис.1, представляющие собой функции радиального распределения атомов в сегрегации на поверхности стали 35Г2 в ближайшем индивидуальном окружении атомов C, N, S, P, соответственно: а) около KLL-линии C; б) около KLL-линии N; в) около LMM-линии S; г) около LMM-линии P.

В настоящей работе для исследования поверхностных сегрегаций использовался метод AEELFS, особенностью которого, по сравнению с другими дифракционными методами, является небольшая глубина выхода анализируемого сигнала (электронов), сравнимая с размером в несколько атомов. Это связанно с тем, что Оже-электроны имеют очень малую длину свободного пробега. Обычно исследуются Оже-электроны с энергиями от нескольких десятков эВ до нескольких кэВ. Во всех материалах длина свободного пробега (следовательно, и глубина анализа) таких электронов не превышает 2÷3 нм, то есть величины, сопоставимой с периодом кристаллической решетки твердого тела. Следует отметить, что в настоящее время глубина выхода, наименее изученный параметр, используемый в количественном Оже-анализе. Известно только, что основная доля информации поступает с глубины 0,5÷1,0 нм. Минимальная глубина анализа и достаточно высокая точность определения межатомных расстояний (ошибка составляет около 0,02 нм, [15, 18]). Это дает методу AEELFS преимущество при изучении поверхности, по сравнению с большинством дифракционных методов, и делает его уникальным для изучения тонких эпитаксиальных пленок, наноразмерных образований, сегрегаций.

В работе [19] показано, что соотношение амплитуд пиков на ЭФТ зависит от глубины выхода Оже-электронов и толщины слоя поверхностной сегрегации. Последнее обстоятельство использовано в настоящей работе для определения толщины сегрегации и характеристики мест адсорбции атомов в поверхности, как показано далее.

Для идентификации пиков на ЭФТ, в настоящей работе оценивали равновесные расстояния между атомами основы и примесей в сплаве по данным о влиянии растворенных атомов на период решетки α-Fe, исходя их следующего. В ОЦК кристаллической решетке чистого металла расстояние между центрами ближайших

атомов, называемое радиусо первой координационной сферы, R_1, связано с периодом решетки *a* соотношением: $R_1 = a\frac{\sqrt{3}}{2}$, как показано на Рис.3.

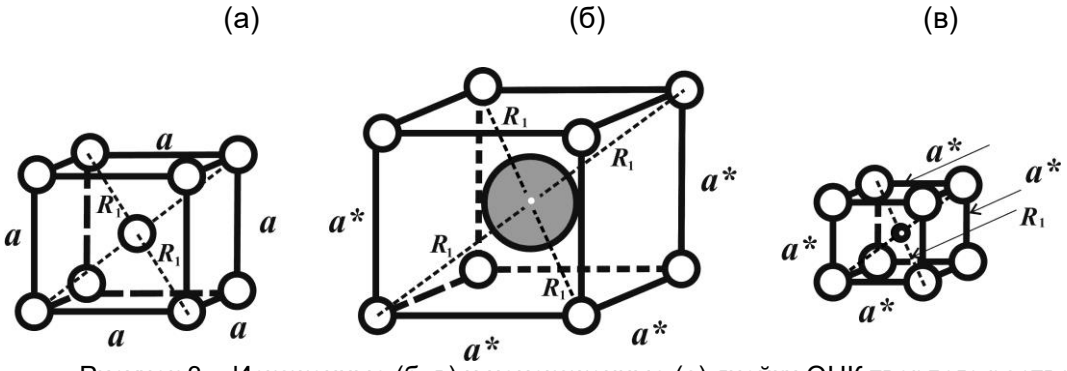


Рисунок 3 − Искаженные (б, в) и неискаженные (а) ячейки ОЦК твердого раствора

В твердом растворе, образованному по типу замещения, расстояние между растворенными атомами и ближайшими атомами растворителя можно оценить по величине периода кристаллической решетки сплава, как сделано в работе [8]. Для этого надо представить твердый раствор состоящим из неискаженных и искаженных ячеек, изображенных на рис.3 (а) и рис.3 (б, в), соответственно. Если допустить, что каждая из ячеек может содержать только по одному атому примеси, как в разбавленном твердом растворе, то количество искаженных ячеек будет равно числу растворенных атомов. Таким образом, изменение усредненного значения периода кристаллической решетки твердого раствора по сравнению с периодом растворителя (например: чистым α-Fe) будет пропорционально концентрации растворенных химических элементов, что согласуется с законом Вегарда [10]:

$$(a - a_{Fe}) = \sum_{i=1}^{n} m(a_i^* - a_{Fe})x_i \ , \qquad (1)$$

где *a* - период решетки твердого раствора; x_i – концентрация растворенного элемента в атомных долях, a_{Fe} – период решетки растворителя (α-Fe), *n* – количество растворенных компонентов; *m* – количество атомов на одну кристаллическую ячейку (для ОЦК: *m* = 2); a_i^* - параметр искаженной ячейки (рис.3, б, в); $m(a_i^* - a_{Fe}) = \Delta a_i$ – коэффициент пропорциональности, знак которого свидетельствует о направлении деформации решетки: плюс – растяжение (рис.3, б), минус – сжатие (Рис. 3, в). Очевидно, чем больше абсолютная величина коэффициента Δa_i, тем больше относительная величина искажений, вносимых растворенным атомом в решетку растворителя.

В работе [8] методом рентгеновской дифрактометрии было показано, что P, S и Si, образующие твердый раствор замещения, уменьшают период кристаллической решетки α-Fe (т.е. Δa_i<0); Ni, Cr, Mo, Al, Sn, образующие твердые растворы замещения, и B, N, C, образующие растворы внедрения, [10], − увеличивают период кристаллической решетки α-Fe (для них Δa_i>0).

На рис.4 представлены данные из работы [8]: о зависимости периода ОЦК кристаллической решетки твердого раствора на основе α-Fe от концентрации растворенного элемента.

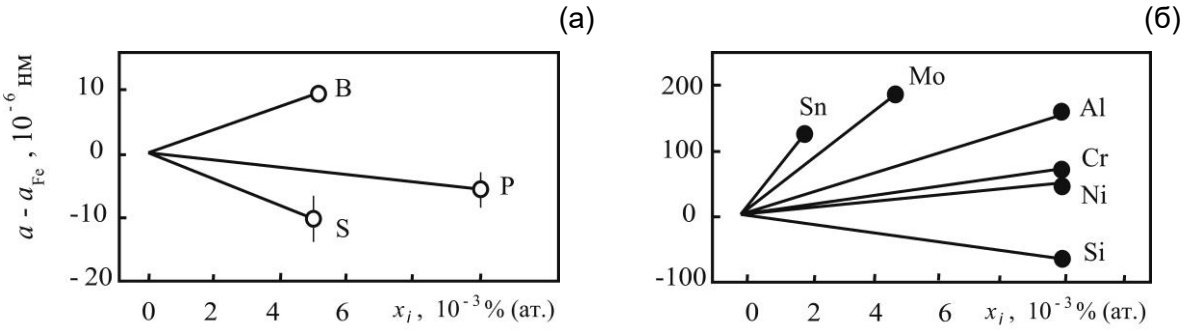


Рисунок 4 − Период ОЦК кристаллической решетки твердого раствора на основе α-Fe в зависимости от концентрации растворенного элемента из работы [8], где тангенс угла наклона прямых равен $\Delta a_i = 2(a_i^* - a_{Fe})$ из выражения (2): а) P, S, B; б) Mo, Cr, Ni, Al, Sn, Si.

Тангенс угла наклона прямых на рис.4, $\Delta a_i / x_i$, равен соответствующему коэффициенту пропорциональности из (1):

$$\Delta a_i / x_i = 2(a_i^* - a_{Fe}) . \quad (2)$$

Согласно (1) и (2) и Рис.3(а), расстояние R_i между растворенным атомом *i* и ближайшими атомами растворителя, связано с периодом ОЦК решетки (*a*) разбавленного твердого раствора (x_i<<1), образованного по типу замещения, следующим линейным соотношением (3):

$$R_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_1^* = \frac{\sqrt{3}}{4x_1}(a - a_{Fe}) + \frac{\sqrt{3}}{2} a_{Fe} , \quad (3)$$

здесь для простоты рассмотрен двухкомпонентный сплав (*i* = 1).

Коэффициенты пропорциональности ($\Delta a_i/2x_i$) из работы [8] представлены в Таблице 2. Используя их, рассчитали расстояния между растворенным атомом *i* и ближайшими атомами растворителя (Fe) в ОЦК кристаллической решетке твердого раствора на основе α-Fe. Получаются следующие значения для чистого α-Fe: R_{Fe1} = 0,24824 нм; для твердых растворов замещения: R_{P1} = 0,20745 нм, R_{S1} =0,19567 нм.

Таблица 2 - Результаты регрессионного анализа из работы [8], указывающие на влияние растворенных элементов на период ОЦК кристаллической решетки твердого раствора на основе α-Fe

Номер партии [8]	Температура закалки, длительность выдержки	Основные элементы в партии	Концентрационный интервал, (0…% ат.) ***i***	$\Delta a_i/2x_i$, 10^{-4} нм/ат.дол.	Относительное отклонение: $\lvert \sigma^2/\Delta a_i \rvert$, %
1	**1153 К,** $36 \cdot 10^3$ с	**Fe-P**	(0...0,13) **P**	**-471**	28
			(0...0,03) **C**	1464	61
7	1373 К, $6 \cdot 10^2$ с	**Fe-P-S**	(0…0,035) **S**	**-607**	44
8	1073 К, $108 \cdot 10^3$ с	**Fe-P-B**	(0…0,008) **B**	**1870**	0,05
			(0…1,0) **Si**	**-90**	0,2
9	**1153 К,** $36 \cdot 10^3$ с	**Fe-Sn-P**	(0…0,24) **Sn**	**757**	14

3. Результаты исследования поверхностных сегрегаций, и их обсуждение

3.1. Изотермы образования поверхностных сегрегаций, обусловленных внутренней адсорбцией.

Состав поверхностных сегрегаций исследовали методом Оже-спектроскопии, описанным в разделе 2.2. При этом, получали изотермы внутренней адсорбции азота, углерода, серы и фосфора на поверхности сплава Fe-0,13P-0,007S-0,025N-0,03C (% ат.) при изотермических выдержках в вакуумной камере Оже-спектрометра, представленные на рис.5.

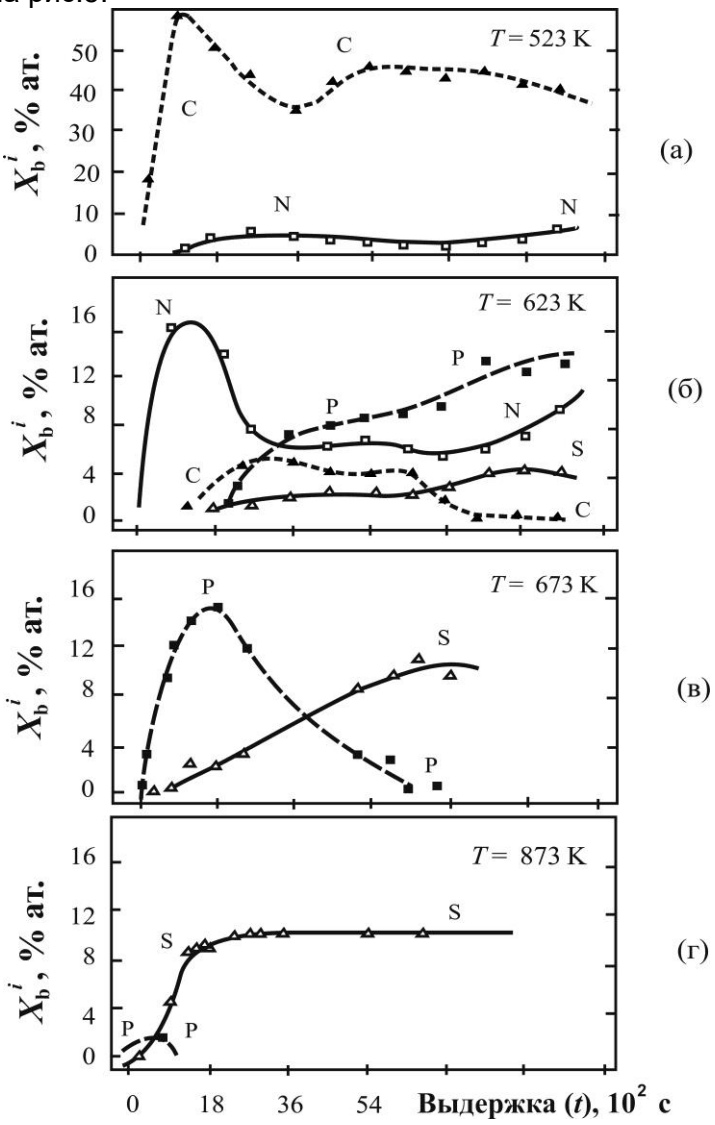


Рисунок 5 − Изотермы образования поверхностных сегрегаций азота (N), углерода (C), серы (S) и фосфора (P) при изотермической выдержке в вакууме сплава Fe-0,13P-0,007S-0,025N-0,03C (%, ат.) при различных температурах: а) 523 К; б) 623 К; в) 673 К; г) 873 К.

Построенные кривые позволяют судить о скорости достижения и величине равновесных концентраций того или иного компонента в сегрегации, а также о существовании определенных температурных интервалов, в которых проявляется обогащение поверхности каким-либо растворенным компонентом. В частности, в рассматриваемом сплаве наблюдается обогащение поверхности углеродом при относительно низких температурах (до 600 К), рис.5 (а); сегрегация азота наблюдается в интервале 500-650 К, рис.5, б; фосфор заметно обогащает поверхность при температурах от 550 К до 800 К (рис.5, в), сера образует сегрегации, начиная с 600К и выше, рис.5 (г).

Полученные результаты согласуются с данными опубликованных ранее работ [20, 21], где отмечается существование определенного температурного интервала образования сегрегаций P, которое связывают с явлением обратимой отпускной хрупкости средне- и низкоуглеродистых сталей, наблюдаемым при изотермических выдержках в интервале 750-850К, или при медленном охлаждении через эти температуры [22].

3.2. Результаты исследования атомной структуры поверхностных сегрегаций

Фурье-трансформанты Оже-спектров (ЭФТ), полученных от описанных выше поверхностных сегрегаций, Рис. 5, представлены на Рис. 6 (а, б, в, г), где значения радиусов координационных сфер для ближайшего окружения растворенных атомов в сегрегации неплохо совпадают с величинами, рассчитанными по данным о влиянии растворенных атомов на период кристаллической решетки твердого раствора на основе железа, образованному по типу замещения, приведенными выше в разделе 2.3.

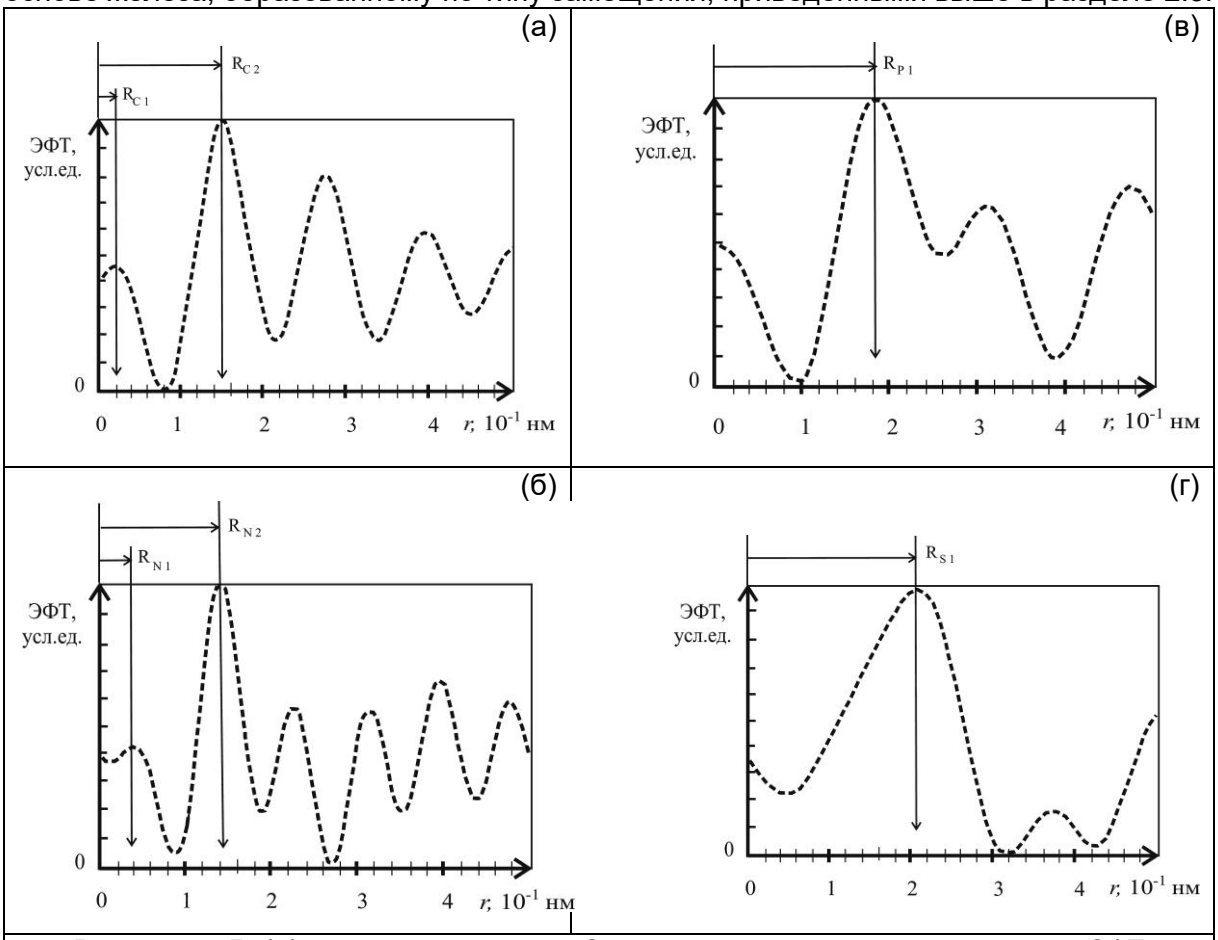


Рисунок 6 − Дифференциальный спектр Оже-электронов, полученный с поверхн ЭФТ спектров потери энергии Оже-электронов для сегрегаций, образовавшихся на поверхности сплава Fe-0,13P-0,007S-0,025N-0,03C (%, ат.) при изотермической выдержке в различных температурах: а) *T*=523 К, около KLL-линии C; б) *T*=623 К, около KLL-линии N; в) *T*=673 К, около LMM-линии P; г) *T*=873 К, около LMM-линии S

Полученные экспериментальные данные и результаты расчетов, с использованием приведенных формул (1−3) и таблиц (1, 2), позволяют охарактеризовать атомную структуру поверхностных сегрегаций следующим образом.

Атомы углерода (C) и азота (N) могут занимать в поверхностной сегрегации как позиции внедрения (R_{C1}= 0,02÷0,04 нм, R_{N1}= 0,02÷0,04 нм), так и позиции замещения Fe (R_{C2}= 0,14÷0,15 нм, R_{N2}= 0,14÷0,15 нм), Рис.6 (а, б).

Атомы S и P занимают позиции замещения Fe. При этом, радиусы первых координационных сфер (R_{P1} = 0,18 нм и R_{S1} = 0,21 нм) меньше радиуса первой координационной сферы Fe (удвоенного радиуса атома Fe) в чистом α-Fe,

R_{Fe1}= 0,24824 нм, рассчитанного по периоду решетки, a_{Fe} = 0,28664 нм, Последнее совпадает с данными рентгеновской дифрактометрии [8] для S и P, с точностью 0,02 нм.

4. Заключение

В настоящей работе применена методика, позволившая впервые экспериментально исследовать структуру поверхностных сегрегаций в масштабе размеров атомов.

Результаты исследований двумя независимыми методами: рентгеновской дифрактометрии [8] и Оже-спектроскопии (AEELFS, в настоящей работе), − показывают неплохое согласие между собой.

Согласно полученным данным AEELFS: атомы P и S в поверхностной сегрегации занимают места, соответствующие равновесному межатомному расстоянию в твердом растворе замещения; атомы C и N могут занимать как позиции внедрения, так и замещения.

Полученные результаты позволяют прогнозировать влияние термообработки (температуры закалки и отпуска) на физико-механические свойства, зависящие от сегрегаций растворенных элементов в α-Fe и малоуглеродистых сталях. Это имеет важное значение для развития производства малоуглеродистых сталей массового назначения.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: проект РФФИ № 20-08-00591.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кристиан Дж. Теория превращения в металлах и сплавах . – М., Мир, 1978, т.1, 806 с.
2. Gutmann M., Dumoulin Ph., Wayman M. The Termogynamics of Interactive Co-segragation of Phosphorus and Alloying Elements in Iron and Temper Brittled Steels.- Metallurgical Transactions .- 1982, V.13A, N10, p.1693-1711.
3. Seah M.P., Lea C. Surface Segregation Measurements by AES and their Relation to Metallurgical Problems.-Scripta Metallurgica.-1984, v.18, N10, pp.1057-1062.
4. Pavel Lejcek. Grain Boundary Segragation in Metals. Springer, (2010); book: 239 pp.; ISBN 978-3-642-12504-1.
5. E.D. Hondros, M.P.Seah: The theory of grain boundary segregation in terms of adsorption analogues. - Met. Trans. - 8A (1977), pp.1363-1371.
6. H.J. Grabke: Surface and Grain Boundary Segregation on and in Iron and Steels. – Materials Technology Steel Research, Vol. 57 (1986), No. 4, pp.178-185.
7. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах.- М., Металлургия, 1960, 322 с.
8. Филиппова В.П., Макушев С.Ю. Анализ зависимости периода кристаллической решетки твердого раствора на основе α-Fe от концентраций растворенных элементов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2015. №4. С.74-81.
9. Hattendorf H., Buchner A.R., Inden G. An investigation of the lattice parameters of α-(Fe, P) alloys. // Materials Technology, Steel Research. 1988. V. 59. #6. P.279-280.
10. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977, ч.1, 419 с.
11. ГОСТ 18895-97 Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. Межгосударственный стандарт. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998, 15 с.
12. Сих М.П. Количественная Оже-электронная и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. / В кн.: Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир. 1987. С. 203.
13. Ковалев А.И., Щербединский Г.В. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов. ⁻ М.: Металлургия, 1989, 192 с.

14. А.И. Ковалев, В.П. Мишина. Конкурентная равновесная адсорбция примесей в стали 35Г2 при отпуске. – Металлофизика, 1987, т.9, № 4, с. 45-49.

15. A.I. Kovalev, V.P. Mishina, G.V. Stsherbedinsky and D.L. Wainstein. EELFS method for investigation of equilibrium segregations on surfaces in steel and alloys. Vacuum, 1990, vol. 41, № 7—9, p. 1794—1795.

16. Кубашевский О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985, 184 с.

17. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник. М.: Металлургия, 1986, 440 с.

18. D.L. Wainstein, A.I. Kovalev. Fine determination of interatomic distances on surface using electron spectroscopy data (EELFS) — peculiarities of the technique. Surface and Interface analysis (2002). Vol. 34, 1, pp. 230-233.

19. Филиппова В.П., Глезер А.М., Перлович Ю.А., Крымская О.А. Изучение объемных, поверхностных и одномерных структур аллотропного углерода по дифракционным спектрам потерь энергии Оже-электронов // Известия РАН. Серия Физическая, 2018, т.82, № 9, с. 1263-1273.

20. Филиппова В.П., Глезер А.А., Томчук А.А., Сундеев Р.В. Роль объемной диффузии в конкуренции между процессами образования поверхностных сегрегаций и растворения элементов в твердых растворах на основе α-Fe. // Проблемы черной металлургии и материаловедения, 2017, №1, с.56-70.

21. Филиппова В. П., Шурыгина Н. А., Блинова Е. Н. Компьютерная кинетическая модель образования многокомпонентных зернограничных сегрегаций в твердых растворах на основе α-Fe // Проблемы черной металлургии и материаловедения, 2018, №1, стр. 52-60.

22. Ковалев А.И., Мишина В.П., Щербединский Г.В. Особенности межкристаллитной внутренней адсорбции углерода и фосфора в сплавах железо-легирующий элемент. // ФММ. 1986. Т. 62. № 1. С. 126-132.

Глава 34 МАГНИТНО-АБРАЗИВНЫЕ ПОРОШКИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ

Бабич В.Е.[1,2], Лебедев В.Я.[1], Якубовская С.В.[3]
[1] ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси»
[2] Университет гражданской защиты МЧС Беларуси
[3] Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь
jti_lebedev@mail.ru

Одной из технологических операций изготовления алмазоабразивного инструмента является вскрытие рабочих поверхностей алмазосодержащего слоя, которая может осуществляться абразивными кругами, электроэрозионным или химическим воздействием на алмазосодержащий композиционный материал. Сущность этой технологической операции заключается в удалении части связки для обнажения вершин алмазных зерен [1-6]. Воздействие жестким абразивным инструментом на алмазосодержащий композит приводит не только к изнашиванию матричного материал последнего, но и к разрушению или выкрашиванию из связки отдельных зерен алмаза. Доля разрушенных и выкрошившихся из связки алмазных зерен в ряде случаев (в зависимости от режимов вскрытия, состава и структуры алмазосодержащего композиционного материала и т.д.) достигает 15-20 % на рабочей поверхности круга [4-8]. При электроэрозионном вскрытии, также отмечается выкрашивание отдельных алмазных зерен из связки, а также снижение алмазоудержания вследствие эрозии материала связки.

Представляет интерес использование при вскрытии алмазоабразивных кругов на металлической связке (особенно отрезных) магнитно-абразивной обработки (МАО). В этом технологическом варианте операции вскрытия алмазных зерен, динамические и абразивные воздействия магнитно-абразивных частиц на алмазные зерна минимальны. Процесс МАО можно рассматривать как обработку свободным абразивом, в которой производительность процесса будет определяться в основном концентрацией зерен абразива контактирующих с обрабатываемой поверхностью и магнитными свойствами порошка, определяющими усилие прижима его к обрабатываемой поверхности [11-12]. Однако, в отличие от обработки свободным абразивом, рабочая среда при МАО представляет собой множество магнитно - абразивных частиц, связанных магнитным полем, которую можно рассматривать как квазиупругую среду. Такой инструмент обладает также реологическими свойствами и позволяет осуществлять избирательное воздействие на компоненты композиционного материала. Производительность этого процесса будет определяться как магнитными свойствами, структурой и размерами зерен абразива участвующих в процессе МАО, так и силовыми параметрами воздействия массы квазиупругой среды на обрабатываемую поверхность.

Методы испытаний, материалы и оборудование

В качестве магнитно-абразивных порошков (МАП) при исследованиях использовались порошки композиционных материалов зернистостью 400-600 мкм. МАП представляли собой частицы, состоящие из магнитной основы и режущих зерен абразивов. При этом применялись МАП с поверхностным расположением зерен абразива и порошки с объёмным распределением зёрен абразива в магнитной матрице. В качестве абразива использовали порошки карбида кремния (модельная система) и алмаза зернистостью 80/63 и 125/100 мкм. В качестве магнитных компонентов в композиционных порошках использовали оксид железа (объёмное расположение частиц абразива) и железо (поверхностное расположение частиц абразива). Концентрация зерен алмаза составляла 12, 25, 35 об %, карбида кремния также 12, 25, 35 об%. Концентрация частиц абразива в композиционных порошках с поверхностным расположением частиц составляла 6 и 12 об%.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В исходном состоянии морфология поверхности МАП представляет собой матрицу, в которой расположены зерна абразива, с различной степенью выступающие над ней (рис. 1).

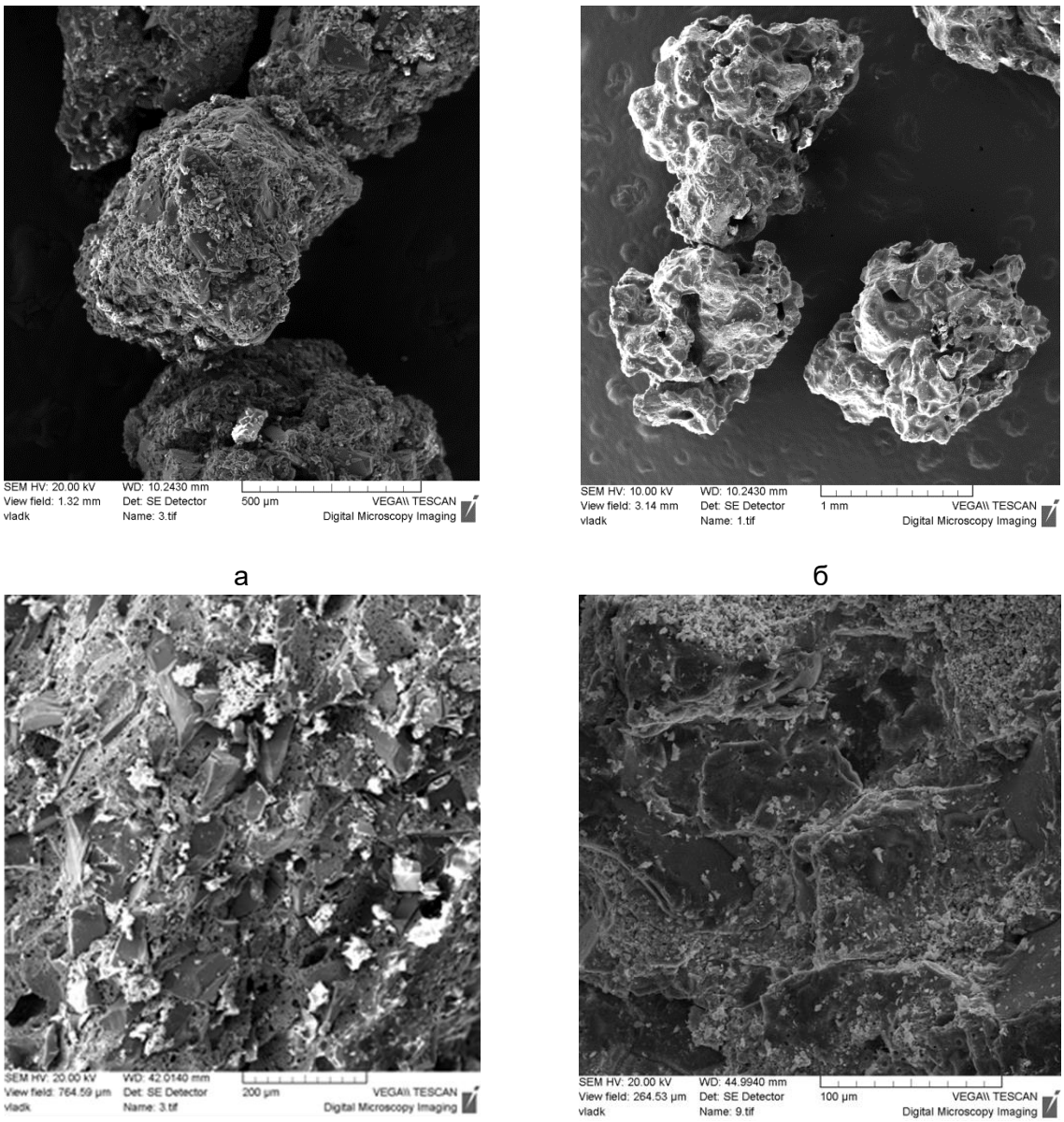


Рисунок 1 – Морфология поверхности магнитно-абразивных порошков
а, б – с поверхностным расположением зёрен абразива; в, г – с объёмным расположением зёрен абразива.
концентрация частиц карбида кремния 6 об. % -а, 12 об. % -б; концентрация частиц карбида кремния 25 об. %-в, 35 об. % -г

Обработка пластин из конструкционной стали магнитно-абразивными композиционными порошками с поверхностным расположением зерен абразива сопровождается снижением режущей способности абразивной среды. Так, после МАО в течение 1 мин режущая способность составила 0,35 г/мин для магнитно-абразивного композиционного порошка с концентрацией частиц карбида кремния (фракции 80/63 мкм) 6 об. % и 0,51 г/мин для порошка с концентрацией частиц карбида кремния 12 об. %. После МАО в течение 3 мин режущая способность уменьшилась и составила 0,18 и 0,32 г/мин для МАП с концентрацией зерен карбида кремния 6 и 12 об. % соответственно.

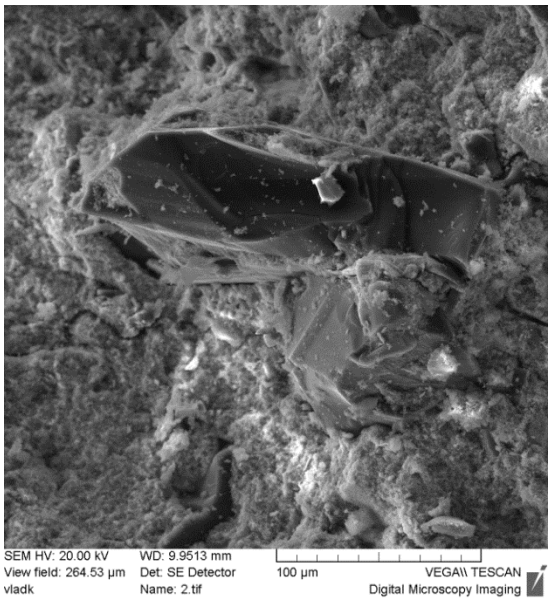
Режущая способность квазиупругой среды из магнитно-абразивных композиционных порошков с объемным расположением частиц абразива после обработки стальных пластин в течение 1 мин для порошков с концентрацией карбида кремния 12, 25, 35 об. % составила 0,23; 0,38; 0,72, после 3 мин обработки – 0,12; 0,26; 0,58.

Режущая способность квазиупругой среды из магнитно-абразивных композиционных порошков с объемным расположением алмазных зерен (фракция 80/63 мкм) после обработки стальных пластин в течение 1 мин для порошков с концентрацией алмазных зерен 12, 25, 35 об. % составила 0,29; 0,45; 0,83 г/мин соответственно; после 3 мин обработки – 0,11; 0,27; 0,54 г/мин соответственно.

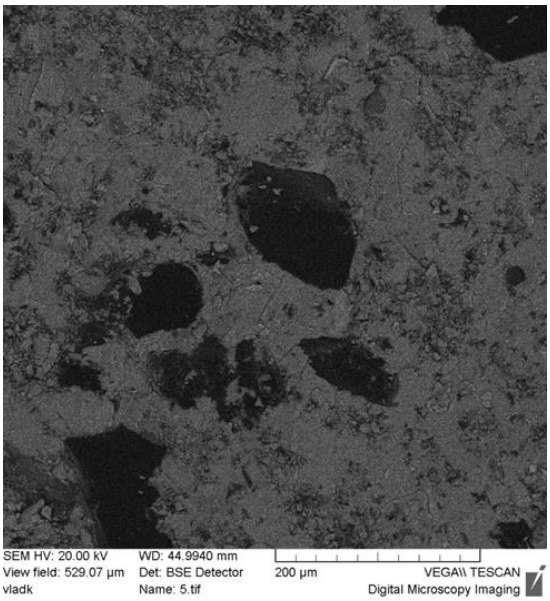
Режущая способность квазиупругих сред из МАП с поверхностным расположением зёрен алмаза (фракция 80/63 мкм) после 1 минуты обработки составила 0,38 мг/мин и 0,57 мг/мин для МАП с 6 и 12 об. % зёрен алмаза, а после 3 минут обработки 0, 24 мг/мин и 0,37 мг/мин соответственно.

Характер изменения режущей способности квазиупругих сред на основе магнитно-абразивных композиционных порошков с поверхностным и объемным расположением частиц абразива, при обработке алмазосодержащего композиционного материала подобен изменению значений режущей способности квазиупругой среды при обработке пластин стали. Режущая способность квазиупругой среды из магнитно-абразивных композиционных порошков с объемным расположением частиц карбида кремния фракции 80/63 мкм и концентрацией частиц карбида кремния в композиционном материале 12, 25, 35 об% после 3 мин обработки составом 0,16; 024; 0,53 г/мин, а после 10 мин обработки – 0,14; 0,18; 0,43 г/мин. Соответственно, режущая способность квазиупругой среды из композиционных порошков с объемным расположением зерен алмаза фракции 80/63 и концентраций 12, 25, 35 об% после 3 мин обработки составила: 0,17; 0,22; 0,4 г/мин, а после 10 минут обработки 0,15; 0,19; 0,40 г/мин соответственно. Увеличение размеров зёрен алмаза до 125/100 мкм приводит к повышению значений режущей способности квазиупругой среды: после трех минут обработки до 0,14, 0,38, 0,57 г/мин соответственно, а после 10 минут обработки до 0,17, 041, 0,62 г/мин соответственно.

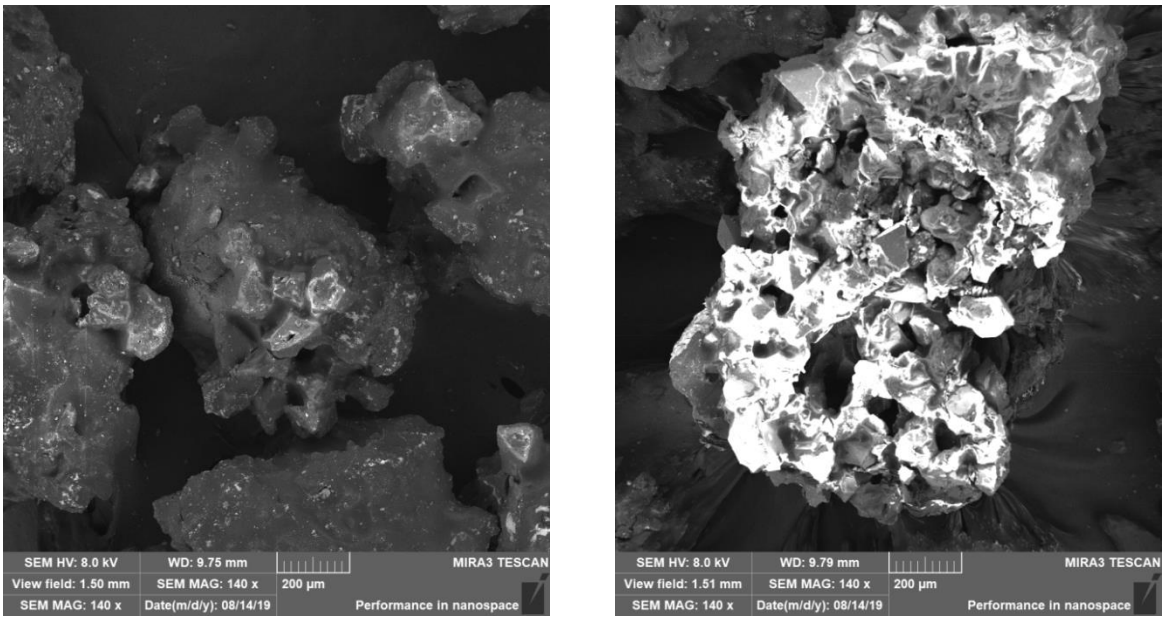
Увеличение длительности магнитно-абразивной обработки стальных пластин и алмазосодержащих сегментов приводит и к изменению морфологии поверхности магнитно-абразивных материалов (рис. 2).



а



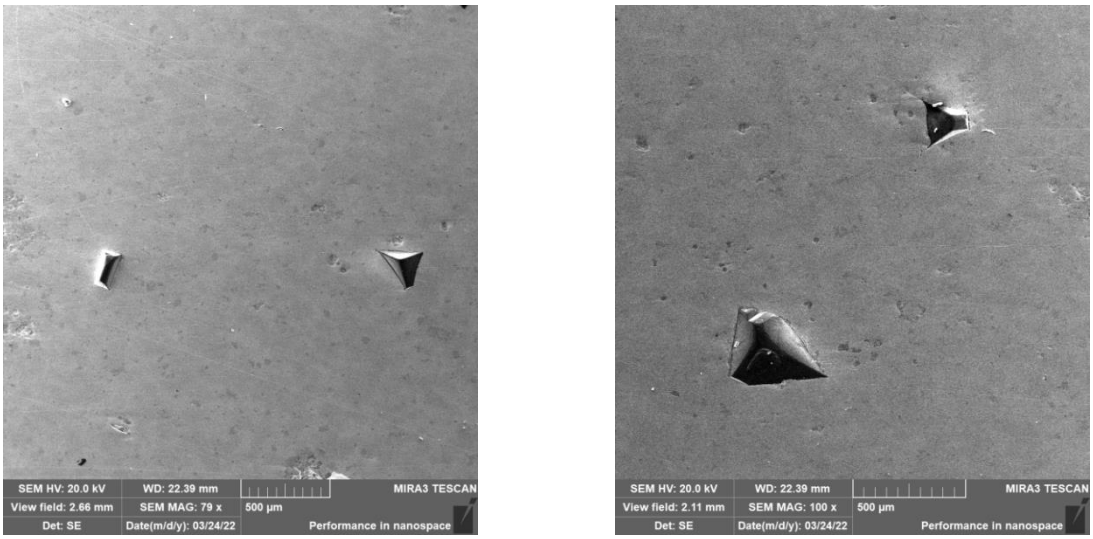
б



в г

Рисунок 2 – Морфологии поверхностей износа магнитно-абразивных материалов после обработки стальных пластин- а, б; алмазосодержащих сегментов- в, г.
Распределение частиц карбида кремния в ФАП-а, б – поверхностное; в, г – объёмное
Длительность обработки: 1 мин - а, 3 мин - б, в, 10 мин - г.

Морфология поверхности сегментов из алмазосодержащего композиционного материала представляет собой связку со следами обработки и в различной степени выступающие из связки алмазные зерна (рис 3).



а б

Рисунок 3 – Морфология поверхности сегментов после магнитно-абразивной обработки алмазно-абразивным композиционным порошком с объемным расположением алмазных зерен. Концентрация алмазных зерен в порошке 12 об.%, зернистость 125/100 мкм; а – после 3 мин обработки; б – после 10 мин обработки

Характер изменения режущей способности квазиупругих сред, образованных ферро-абразивными композиционными порошками при взаимодействии с магнитным полем показывает, что независимо от строения композиционных порошков (расположения зерен абразива) их режущая способность зависит от концентрации частиц абразивов в композиционных порошках.

Зависимость режущей способности квазиупругих сред от длительности МАО свидетельствует о потере режущей способности сред при увеличении длительности процесса обработки. Это может быть связано с затуплением или разрушением вершин и кромок частиц карбида кремния и алмаза, а также сколами или выкрашиванием частиц карбида кремния и алмаза из композиционного материала (рис. 2 в, г).

В большей степени потеря режущей способности с увеличением длительности обработки проявляется при использовании ферро-абразивных композиционных порошков с поверхностным расположением частиц карбида кремния и зёрен алмаза и в меньшей степени при использовании магнитно-абразивных композиционных порошков с объемным расположением зерен алмаза и частиц карбида кремния.

Для квазиупругих сред из композиционных порошков с поверхностным и объемным расположением частиц карбида кремния отмечается зависимость их режущей способности от концентрации частиц карбида кремния. Режущая способность квазиупругих сред возрастает при применении абразивных ферромагнитных композиционных порошков с более высокой концентрацией частиц карбида кремния. Для сред из композиционных порошков с объемным расположением частиц карбида кремния отмечается закономерное увеличение режущей способности с повышением концентрации зерен карбида кремния в порошке. При этом увеличение продолжительности МАО сопровождается меньшим снижением режущей способности квазиупругих сред, образованных композиционными порошками с более высокой концентрацией зерен карбида кремния (35 об. %). Снижение режущей способности указанных квазиупругих сред обусловлено снижением количества зерен карбида кремния участвующих в процессе резания. В композиционных порошках с высокой концентрацией зерен карбида кремния (35 об. %) процессу изнашивания рабочего слоя композиционного материала препятствуют зерна карбида кремния. Выкрашивание даже части зерен из приповерхностного слоя не препятствует процессу резания, о чем свидетельствуют достаточно высокие значения режущей способности квазиупругих сред из порошков с концентрацией частиц карбида кремния 25 и 35 об. % после 3 мин обработки. В композиционных порошках с меньшей концентрацией частиц карбида кремния (12 об. %) нагрузка на отдельные зерна больше. После износа вершин зерен и выкрашивания (разрушения) части зерен, для восстановления режущей способности квазиупругой среды требуется ускоренное изнашивание связки. Этот процесс протекает с небольшой скоростью, о чем свидетельствуют значения режущей способности квазиупругих сред из композиционных порошков с концентрацией частиц карбида кремния 12 и 25 об. % после 3 и 10 мин обработки.

Характер изменения режущей способности квазиупругих сред при увеличении концентрации алмазных зерен в магнитно-абразивных композиционных порошках подобен характеру изменения режущей способности сред с частицами карбида кремния. Несмотря на более высокие значения режущей способности магнитно-абразивных сред содержащих зерна алмаза, увеличение длительности МАО стальных пластин после 3 мин наработки сопровождается более интенсивным снижением их режущей способности по сравнению со средами с зернами карбида кремния.

Режущая способность квазиупругих сред с композиционными МАП, содержащими 25 об. % алмазных зерен после 3 мин МАО уже незначительно отличается от режущей способности квазиупругих сред с композиционными порошками, содержащими частицы карбида кремния. Снижение режущей способности квазиупругой среды с композиционным порошком, содержащим 12 об. % алмазных зерен после 3 мин МАО выражено в меньшей степени, чем для МАП с частицами карбида кремния. Более заметное снижение режущей способности квазиупругих сред с композиционными порошками, содержащими 25 об. % алмазных зерен, чем с композиционными порошками, содержащими 12 об. % (50 отн. %) можно связать с эффектом подобным эффекту «засаливания». Однако такой эффект связан с выкрашиванием алмазных зёрен при взаимодействии (соударениях между собой) композиционных частиц в квазиупругой среде вследствие реологических свойств таких сред и перемешивания среды вследствие особенной конфигурации рабочего зазора и кинематики процесса МАО. Результатом этого является увеличение скорости износа

связки в композиционных частицах с 12 об. % алмазных зёрен и частичное восстановление режущей способности квазиупругой среды.

Характер изменения режущей способности квазиупругих магнитно-абразивных частиц с поверхностным и объемным расположением алмаза показывает, что снижение режущей способности сред из композиционных порошков с объемным расположением частиц абразива с увеличением длительности обработки выражено в меньшей степени, чем у квазиупругих сред с поверхностным расположением частиц (зерен) абразива. Одной из причин этого является проявление эффекта «самозатачивания» единичного инструмента-гранулы, алмазосодержащего композиционного материала с объемным расположением частиц (зерен) абразива.

Таким образом, увеличение концентрации зерен алмаза и частиц карбида кремния в магнитно-абразивных композиционных порошках приводит к увеличению режущей способности квазиупругих сред при МАО, что обусловлено меньшим влиянием связки на процесс восстановления режущей способности и меньшим износом приповерхностного слоя композиционных порошков. Подобный эффект отмечается и для квазиупругих сред, образованных композиционными ферромагнитными порошками, содержащими алмазные зерна.

Заключение

Характер изменения режущей способности квазиупругих абразивных сред на основе композиционных порошков с объемным и поверхностным расположением частиц карбида кремния и зерен алмаза при обработке стали и алмазосодержащего композиционного материала, показывает, что в процессе обработки износ матрицы частиц с объемным расположением зерен абразива приводит к проявлению эффекта «самозатачивания». Эффект «самозатачивания» достигается преимущественно из-за изнашивания связки в результате контактного взаимодействия магнитно-абразивных частиц, как с обрабатываемой поверхностью, так и друг с другом в квазиупругой среде. Более высокие значения режущей способности магнитно-абразивных порошков с объемным расположением частиц (зерен) абразивов обусловленными не только проявлением эффекта «самозатачивания», но и более прочным закреплением и удержанием частиц абразива в матрице.

Формирование квазиупругой рабочей среды при МАО из магнитно-абразивных порошков с объемным расположением абразивных зерен, связанных магнитным полем позволяет осуществлять избирательное воздействие на компоненты обрабатываемых алмазосодержащих композитов и применять процессы МАО на операциях вскрытия и правки алмазных инструментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инструменты из сверхтвердых материалов в технологиях абразивной и физико-технической обработки: В.И. Лавриненко, В.Ю. Солод. – Каменецкое: ДГТУ, 2016. – 529 с.

2. Ящерицын П.И., Дорофеев В.Д., Пахалин Ю.А. Электроэрозионная правка алмазно-абразивных инструментов. Минск, 1981г. – 231 с.

3. Лоладзе Т.Н., Бокучава Г.В. Износ алмазов и алмазных кругов. М., Машиностроение, 1968. 112 с.

4. Пащенко, А.А. Инструмент из сверхтвердых материалов на керамических связках [Текст] / А.А. Пащенко, Б.М. Емельянов, Ф.Г. Рубан. – Киев. – Наукова думка, 1978. – 143 с.

5. Чачин В.Н., Дорофеев В.Д. Профилирование алмазных шлифовальных кругов. Минск: Наука и техника, 1974. - 160 с.

6. Ящерицын П.И., Зайцев А.Г. Повышение качества шлифованных поверхностей и режущих свойств абразивно-алмазного инструмента. -Минск: Наука и техника, 1972. - 475 с.

7. Пахалин Ю.А. Исследование и разработка эффективного технологического процесса профилирования и правки алмазных шлифовальных кругов электроэрозионным методом: Автореф. дис. . канд.техн. наук. Минск, 1978. - 21 с.

8. Грабченко А.И., Русанов В.В., Федорович В.А., Наконечный Н.Ф. Особенности износа и формирование режущего рельефа кругов при шлифовании сверхтвердых материалов совместно со сталью. Резание и инструмент, 1980, вып.23, с.100-104.

9. Влияние наполнителей на работоспособность алмазных кругов при обработке художественного стекла Лебедев В.Я., Кузей А.М.// Современные методы и технологии создания и обработки материалов. В 3 кн. Кн.2., Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2011. С. 261-275.

10. Коновалов Е.Г., Шулев Г.С. Чистовая обработка деталей в магнитном поле ферррромагнитными порошками. – Мн., 1967.- 125 с.

11. Коновалов Е.Г., Сакулевич Ф.Ю. Основы электроферромагнитной обработки.- Мн. 1974.-272 с.

12. Барон, Ю.М. Магнитно-абразивная обработка изделий и режущих инструментов / Ю.М. Барон. – Л.: Машиностроение. – 1986. – 172 с.

13. Гнесин, Г.Г. Принципы создания магнитно-абразивных материалов [Текст] / Г.Г. Гнесин, М.Д. Крымский, Л.Н. Тульчинский// Гнесин Г.Г. Магнитно-абразивные материалы и методы их испытаний. – Киев. – ИПМ АН УССР, 1980. – С. 17-25.

14. Оликер, В.Е. Порошки для магнитно-абразивной обработки износостойких покрытий [Текст] / В. Е. Оликер. – М. – Мет., 1990. – 176 с.

15. Cladded Ferromagnetic Powders for Magnetic Abrasive Working of Hard Alloys// V.Lebedev, S. Yakubovskaya, E. Dzhemilov, R. Dzhemalyadinov// Selected Papers from the 3rd Grabchenko's International Conference on Advanced Manufacturing Processes, September 7–10, 2021, Odessa, Ukraine S.302-312.

16. Исследование микроструктуры и свойств ферромагнитных композиционных порошков на основе карбида кремния и алмаза/ В.Я. Лебедев, В.Е. Бабич, С.В. Якубовская// Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов. В 3 кн. Кн.1. Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2018. С.120-131.

Глава 35 МЕХАНИЗМЫ ТРАНСФОРМАЦИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН И НЕКОТОРЫЕ КРИТЕРИИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ОБРАЗЦА ПРИ РАСХОДОВАНИИ СВЧ ЭНЕРГИИ

Махмудов Х.Ф.
ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Ioffe Institute),
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: h.machmoudov@mail.ioffe.ru

Введение

Физические основы прочности и разрушения твердых тел в нижеуказанных разделах твердого тела можно считать более изученными (рис 1).

- Микро дефектные теории разрушения
- Термофлуктуационная теория разрушения
- Термодинамические теории прочности
- Феноменологические теории разрушения
- Статистические теории прочности
- Распад межатомных связей и вылет положительно заряженных ионов и электронов.

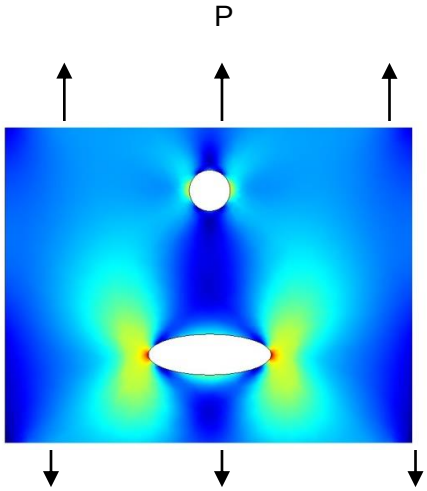
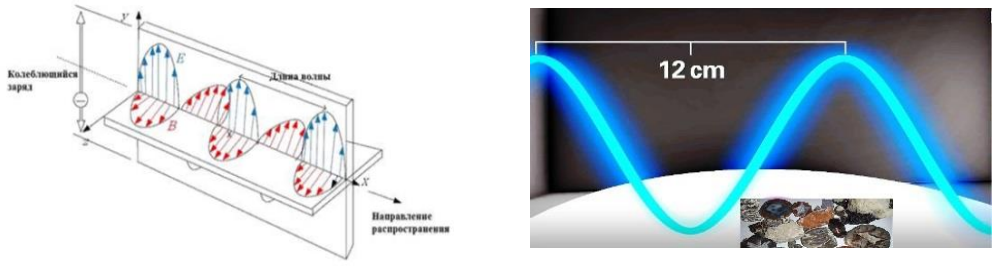


Рисунок 1 - Ансамбли пор (А.А. Гриффитс, А.Ф. Иоффе, А.П. Александров, С.Н. Журков, и др.)

Но при этом теоретическая и практическая значимость исследований СВЧ – нагрева (микроволновая - теория разрушения?) при разупрочнении и разрушении в области изучения модели твердого тела и в физике прочности остаются не до конца раскрытыми, также СВЧ электромагнитных волн (рис 2 а,б) остаётся недооцененной во многих других областях.



а б

Рисунок 2 - СВЧ электромагнитных волн

Нерешенные проблемы: СВЧ скорость нагрева ^{o}C/сек различных компонентов при поглощении СВЧ-излучения и механизм взаимодействия водонасыщенных пор в ансамблях, с учетом распределения их по участкам и размерам рис 3.

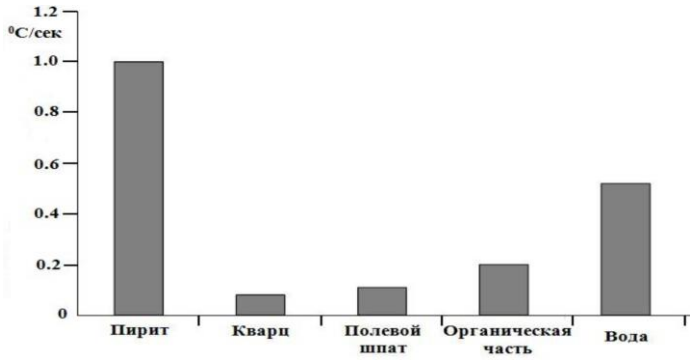


Рисунок 3 - Скорость нагрева ^{o}C/сек различных компонентов при поглощении СВЧ-излучения P=0.65 кВт; f=2.45 ГГц

Значительную роль в природе играют различные аспекты триггерных воздействий, проявляющихся в геосфере, геомеханических системах и антропогенных объектах [1]. Исследования влияния СВЧ-облучения на материю начались в 1950-х годах, но до сих пор оно остается недостаточно изученным в различных областях науки. За последние десять лет на современных приборах инженеры и ученые - экспериментаторы добились большого успеха во многих горнодобывающих отраслях [2-5]. В этих исследованиях весь процесс механизма поглощения и преобразования СВЧ-энергии в тепловую энергию, в основном, описан (качественно) и в большинстве выводах сущность теории построена только на экспериментальных наблюдениях, также недостаточно развиты пути постулирования некоторых важных процессов трансформации электромагнитных волн в гетерогенных материалах на электронном и молекулярном уровне [6,7]. Также известен способ разрушения гетерогенного материала (горных пород) в результате СВЧ- воздействия, установленный в поле стоячей электромагнитной волны [1-3, 26-41, 46,47]. СВЧ -электромагнитное излучение проникает в кварцсодержащую горную породу на достаточно большие глубины, испытывая частичное поглощение по мере распространения. Гранит состоит из набора различных по химическому составу основных минералов: кварц, полевой шпат, слюда, которые ведут себя по-разному по отношению к СВЧ - нагреву. Каждая из минеральных компонент обладает своими индивидуальными электрическими свойствами, которые обуславливают поглощение [4-7]. Даже при относительно невысоких температурах напряжения у границ отдельных минералов могут превысить [8] макроскопические пределы прочности минералов и даже возникнуть растягивающие напряжения [9]. Особые условия создаются в зернах кварца, в которых действуют растягивающие, приводящие к разрушению на напряжения, их хрупкому фоне средних сжимающих напряжениях полевого шпата [10]. Причиной этого является неравномерное расширение кварца по различным кристаллографическим направлениям. Наиболее четко эффективность теплового воздействия проявляется вследствие полиморфного превращения α-кварца в β-кварц в интервале температур (573-575) ^{o}C и сопровождается мгновенным увеличением объема на 0,86 % [11,12]. Предел прочности породы можно определить по формуле: однако этот способ не позволяет полностью оценить степень разупрочнения скальной породы в процессе нагружения [13-18], т.к. не учитывает дефектную структуру породы [19,20].

Методика измерений: Анализ зависимости предела прочности от температуры СВЧ - нагрева

В процессе нагружения регистратор прибор АСК-3106 вычерчивает диаграмму сжатия в координатах: усилие P -абсолютная деформация l. Предел прочности породы определяют по формуле: $\sigma_{-сж} = \frac{P}{F_0}$P - нагрузка, соответствующая разрушению;

F_o- площадь сечения образца. Для оценки прочности скальных пород известен способ определения длительной прочности материала [21]. Этот способ относится к анализу материалов путем определения их физических свойств, к определению механического состояния нагруженных материалов, их долговечности и может использоваться для определения времени до возникновения предразрывного состояния в результате накопления трещин в материале [22-25]. Сущность способа заключается в следующем. Разрушение нагруженных твердых тел (с любым типом межатомной связи, надатомной и дефектной структурой) является термоактивированным процессом [12-25], причем время ожидания разрушения при напряжении σ и абсолютной температуре T описывается формулой С.Н. Журкова

$$t = t_0 \exp\left(\frac{(U_0 - \gamma\sigma)}{RT}\right) \quad (1)$$

где t_o- время; U_0 - энергия активации; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура материала, γ - структурный коэффициент. Дальнейшие шаги связаны с исключением из формулы параметра γ путем включения величины U_0, которую находят из температурной зависимости кратковременной прочности. Однако этот $U_0 = RT^* * \ln\left(\frac{t^*}{t_0}\right)$ способ не позволяет оценить стадии разупрочнения скальной породы в процессе нагружения с учетом дефектной структуры, т.к. дальнеишие шаги связаны с исключением из формулы параметра γ (отражающего состояние дефектной структуры). Способ определения разупрочнения нагруженных при СВЧ-нагреве скальных горных пород позволяет устранить указанный недостаток, а именно, повысить эффективность разупрочнения скальных горных пород при добыче и переработки минерального сырья при оптимальных режимах электромагнитного нагружения и обусловленного им развития микротрещиноватости. Технический результат достигается тем, что по способу определения стадии разупрочнения нагруженных горных пород, заключающемуся в определении прочности породы при изменении температуры и построении графика температурной зависимости прочности сначала определяют количество n_0 и размер l_0 естественных микротрещин в единичном объеме образца породы в заданной точке, после чего облучают образец в поле стоячих электромагнитных волн и определяют в этой же точке температуру нагрева и структуру дефектов, концентрацию n_i, и размер l_i, наведенных при нагружении микротрещин в данном интервале температур, строят зависимость концентрации трещин от размера, по которой определяют коэффициент слияния трещин как отношение двух размеров трещин наибольшей концентрации, рассчитывают прочность σ и строят график температурной $\sigma = f(T)$ зависимости, на основании чего выделяют технологические стадии разупрочнения. Предлагаемый способ определения разупрочнения скальных пород и прочности породы дает информацию о температурной зависимости количества наведенных микротрещин при СВЧ нагреве, которые могут быть измерены на образцах, помещенных в поле стоячих электромагнитных волн. Ввиду различных свойств минеральных компонентов породы при СВЧ-нагреве наблюдается разница в температурах и коэффициентах термического расширения, возникают существенно различные по параметрам напряженные состояния, что усугубляется наличием структурной неоднородности и естественной трещиноватости, приводящим к появлению концентрации напряжении и развитию наведенной микротрещиноватости [44-47]. В соответствии с кинетической теорией прочности концентрация наведенной трещиноватости приводит к

$$U_0 = \frac{U_{00}(N-n_1)^3}{(N-n_0)^3}\,\gamma = \frac{\gamma_{00}(N-n_1)^2}{(N-n_0)^2} \quad U_{0,\gamma}$$

изменению термокинетических параметров и изменению предела прочности породы. С учетом трещиноватости прочность скальной породы описывается выражением кинетической теории прочности, в основе которой лежит формула С.Н. Журкова (1).

Термокинетические параметры в зависимости от концентрации трещин изменяются в соответствии с выражениями:

- параметры среды при наведенной концентрации трещин n_i;

- параметры для естественной среды; N- предельная концентрация U_{00}, γ_{00} микротрещин, обеспечивающая разрушение; $(N - n_i)$ - количество микротрещин в единице объема, которые должны быть созданы в процессе воздействия электромагнитного поля для обеспечения разрушения. Тогда σ прочность скальной породы с учетом наведённое трещиноватости определяется, как

$$\sigma = \frac{\frac{U_{00}}{\gamma_{00}}(N-n_i)}{(N-n_0)} \times [1 - \frac{RT}{U_{00}}(\frac{N-n_0}{(N-n_i))^3 \ln(\frac{\tau}{\tau_0})})] \quad (2)$$

При нагружении скальной породы происходит накопление мелких трещин до их некоторой критической концентрации N = n_v; в единице объема, после чего начинается их попарное слияние с образованием укрупненных трещин. Предельная концентрация трещин, N размера l_i в единице объема определяется как где к $N = \frac{1}{k^3} l_i^3$ концентрационный параметр слияния трещин, определяется как отношение двух размеров трещин l_2 и l_1, при которых концентрация трещин наибольшая, к = l_2 / l_1. Размеры трещин l_2 и l_1 находят из графиков распределения трещин для данной температуры СВЧ-нагрева (рис. 5). Тогда прочность σ породы -равна

$$\sigma = \frac{U_{00}}{\gamma_{00}}(\left(\frac{1}{\frac{l_2}{l_1}}\right)^3 i^3 - n_T)/(\left(\frac{1}{\frac{l_2}{l_1}}\right)^3 l_i^3 - n_0) \times [1 - \frac{RT}{U_{00}}((\left(\frac{1}{\frac{l_2}{l_1}}\right)^3 l_i^3 - n_0)/(\left(\frac{1}{\frac{l_2}{l_1}}\right)^3 i^3 - n_T))^3 \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (3)$$

где $U_{00_}$ энергия активации разрушения до нагружения, Дж/моль; γ_{00}: активационный объем до нагружения, Дж/моль Па; R - универсальная постоянная, Дж/моль К; Т - абсолютная температура, τ К; $n_т$ - количество всех трещин при нагружении, ед/м^3; n_o - количество всех τ - трещин до нагружения, ед/м^3; l_1 - длина трещин, при которой наблюдается первый максимум концентрации трещин, м; l_2 - длина трещин, при которой наблюдается второй максимум концентрации трещин, м; l_i - длина i -ой трещины, соответствующая предельнои концентрации трещин, м; τ_0 - период колебания атомов в кристаллической решетке, сек.; долговечность породы, время ожидания разрушения, сек. Определение прочности скальной породы при СВЧ-нагреве выполнялось с помощью установки частотой 2375 МГц с выходной мощностью 2,0 кВт (рис. 4).

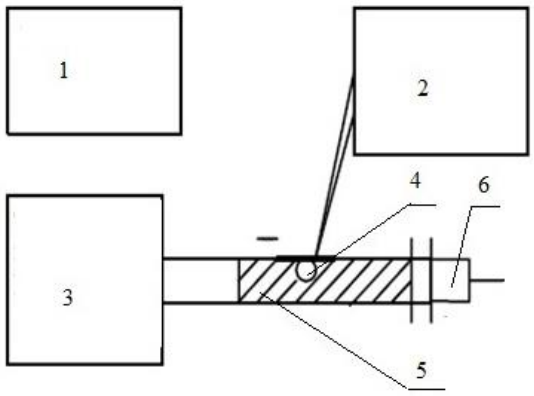


Рисунок 4 - Блок схема стенда СВЧ-нагрева.
1 - панорамный измеритель Р-52/2; 2 - измеритель напряжения Щ68002-01;
3 - СВЧ – генератор Р = 2,5 кВт , F = 2375 МГц
4 - термопара (FLUKE 561); 5 – образец; 6 - поршень

В результате СВЧ-воздействия на образец, установленный в поле стоячей волны S = 45 Вт/см^2, обеспечивалась плотность тепловых источников q = 2,5 Вт/см^2:'. СВЧ электро-магнитная волна вводилась в объем породы, а с противоположной стороны размещался экран так, чтобы вектор напряженности электрического поля был направлен перпендикулярно к его поверхности. Объектом исследования явились характерные типы гранитов Ленинградской области: гранит с размером зерен от 0,4 до 4,5 мм. и содержанием минералов в его составе: кварц - 30 %, калиевый полевой шпат - 50 %, плагиоклаз - 10 % и биотит - 10 %. Образец гранита в виде бруска сечением 90х45 мм ' длиной 200 мм помещался в волноводный тракт. Одна из сторон образца шлифовалась микропорошками К3-10, М-20, а затем полировалась порошками окиси хрома до получения равномерной зеркальной поверхности. Определение распределения концентрации трещин (n_o и n_1 по размерам (l_0 и l_1 осуществлялось с помощью микроскопа. Для определения кинетики развития трещин при СВЧ-нагреве предварительно определялась естественная трещиноватость образца (при 20 °С) в единице объема в заданной точке.

$$\oint = \frac{\Delta n_i}{\Delta i_1}, 2^n \sum$$

График распределения концентрации трещин n_0 по размерам l_0 в этой точке до нагружения представлен на рис. 2. пунктирной линией. Для возможности сравнивания вероятностей нахождения трещин, соответствующих двум интервалам измерений, удобнее находить плотности вероятностей: и выбор величины $F = \oint l^2 i$, откладываемой по оси ординат, по которой можно судить о том, какая длина трещин вносит основной вклад в разрушение.

После СВЧ-нагружения образца в течение времени t осуществлялось измерение температуры Т образца гранита в той же заданной точке в единице объема с помощью термопары и Fluke 586, вводимой в щель волноводного тракта, прорезанной по широкой стенке волновода. Установка нагрева включала никель-хром-никелевую термопару, подсоединенную к измерителю температуры Fluke 586. Затем под микроскопом определялась в заданной точке и единице объема качественная структура дефектов: межзерновая трещиноватость, формирование субблоков, развитие макротрещин и развитие трещин по зерну. Далее были выполнены измерения распределения концентрации трещин n_i, по размерам l_i при различных температурах СВЧ-нагрева (рис. 5, где сплошной линией показано распределение Δi_1 Δi_2 концентрации трещин после СВЧ-нагружения, Т = 433 К).

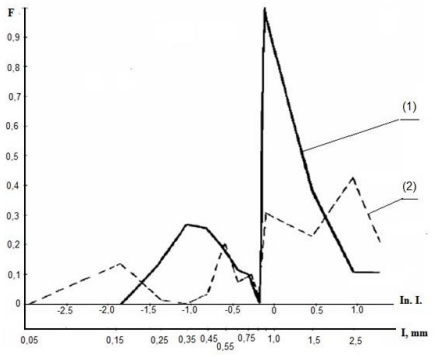


Рисунок 5 - Распределение трещин по размерам до нагружения и при СВЧ-нагреве .
σ, МПа (1) - $n_{общ}$ = 447, (2) - $n_{общ}$ = 235

Согласно полученным графикам распределения определяется концентрационный параметр слияния трещин, как отношение двух размеров трещин 1_2 и 1_1, при которых концентрация трещин наибольшая, к= $1_2/1_1$. Предельная

концентрация трещин N размера l_i в единице объема определяется, как $N = \frac{1}{k^3}$ $l_i^3 = 1/N = 1/к^3$ $l_i^3 = 1/(1_2/1_1])^3 l_i^3$ $N = \frac{1}{k^3}$ $l_i^3 = 1/(\frac{l_2}{l_1})^3 l_i^3$

На основании обработки графиков распределения концентрации наведенных микротрещин по размерам при СВЧ-нагреве определены: концентрационный параметр слияния трещин к(Т) и критическая концентрация разрушения N(T).

Прочность σ гранита в заданнои точке определяется по формуле (3) с учетом параметров трещиноватости. На основании расчетов строится температурная зависимость прочности (рис. 6) . $\sigma(T)$

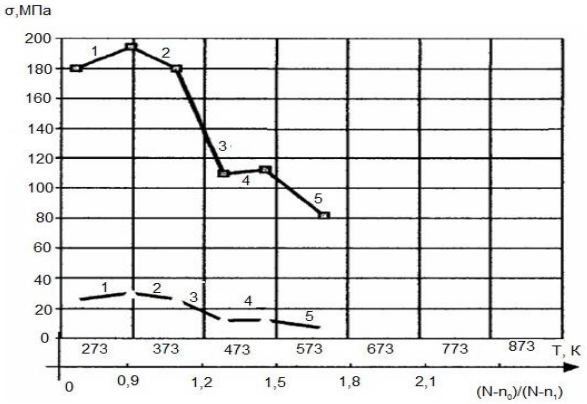


Рисунок 6 - Зависимости пределов прочности гранита от температуры и концентрации микротрешин

- предел прочности на сжатия
- придел прочности на растяжения

Анализ зависимости предела прочности от температуры СВЧ-нагрева позволяет выделить следующие характерные участки:

1 - при низкотемпературном нагреве до "" 370 К наблюдается упрочнения гранита;

2 - снижение прочности гранита в интервале температур от 370 до 500 К происходит за счет зарождения, роста и слияния более мелких трещин и перераспределения их к границам зерен образуя межзерновую микротрещиноватость;

3- значительное снижение прочности гранита в интервале температур от 500 до 560 К связано с разделением зерен на блоки с малой областью концентрации трещин в результате их слияния;

4 - при температуре 560 К происходит разрушение - раскол образца гранита за счет развития макротрещин в пучностях электрического поля;

5 - в области температур 560 -; - 640 К происходит развитие всех видов микротрещин.

Характер разупрочнения и разрушения скальных горных пород определяется температурным режимом, формированием локальных зон нагрева и зон термоупругих напряжении и служит основой для решения различных технологических задач. Эффективность применения СВЧ-энергии определяется способностью породы поглощать электромагнитную энергию. Удельная мощность Руд поглощения, определяется выражением

$P_{y\partial} = 2\pi f \varepsilon' tg\delta |E|^2$, *где* $\varepsilon' tg\delta$ диэлектрическая проницаемость; тангенс угла диэлектрических потерь; f - частота; Е - напряженность электрического поля. В условиях квазиадиабатического нагрева повышение температуры в заданной точке породы определяется выражением, $T = P_{y\partial}\frac{t}{C}$ где t -время; С - объемная теплоемкость породы. На основании выполненных в работе исследований наведенной трещиноватости, структуры трещин и прочности породы выделены основные стадии электромагнитного разупрочнения (таблица 1).

Таблица 1 - стадии разупрочнения гранита при СВЧ-нагреве.

Стадия	Т,К	Струюура дефектов	а сж,l\Ша	а расг,МПа	Технология
0	293-370	Частичное закрытие трещин	195	30	сушка
		и упрочнение породы			
1	370-500	Межзерновые трещины	180-110	26-13	дезинтеграц
2	500-560	Формирование субблоков	110-112	12-12,4	дробление
3	560-640	Развитие макротрещин	112	12	дробление
4	640	Все виды трещин	112-82	12-7	измельчение

Для выделения чистых фракций минералов при селективной дезинтеграции рекомендуется вести обработку при температуре 375-500 К, тогда изменение напряженного состояния способствует образованию межзерновой трещиноватости, что вызывает разупрочнение зерен кварца по их границам и повышает селективность их раскрытия. Экспериментально установлено, что при обработке гранита в режиме первой стадии разделение на чистые фракции размером 1,4 мм составила 98 %. По сравнению с механическим дроблением чистота минеральных фракций составляет 80 % только во фракции размером 0- 0,1 мм. При разделения минерального сырья на уровне минеральных агрегатов, с целью последующей отсортировки пустой породы, эффективность разупрочнения может быть достигнута в режиме второй стадии, где происходит формирование субблоков. При дроблении породы выбирается режим, соответствующий третьей стадии. Режим четвертой стадии разупрочнения используется в технологическом цикле измельчения. Результаты используются для практических рекомендаций при выборе режимов СВЧ-электромагнитного воздействия и технологическои стадии разупрочнения.

Обсуждения результатов: Анализ зависимости предела прочности от температуры СВЧ - нагрева

СВЧ -электромагнитное излучение проникает в кварцсодержащую горную породу на достаточно большие глубины, испытывая частичное поглощение по мере распространения. Гранит состоит из набора различных по химическому составу основных минералов: кварц, полевой шпат, слюда, которые ведут себя двояко по отношению к СВЧ - нагреву. Каждая из минеральных компонент обладает своими индивидуальными электрическими свойствами, которые обуславливают поглощение. С другой стороны, могут быть введены и некоторые усредненные диэлектрические параметры среды (для гранита ε = 5, $tg\delta$ = 0,015-0,018 на частоте 2,4 ГГц). В начальный момент времени воздействия СВЧ - энергии на породу, когда теплопроводность еще не успевает проявиться, наблюдается существенная неоднородность температуры нагрева минералов, входящих в состав данной породы. Кроме того, благодаря разнице в температурах и коэффициентах термического расширения, наблюдаются существенно различные по параметрам микронапряжения, что усугубляется наличием структурной неоднородности и естественной микротрещиноватости, приводящих к появлению концентраций напряжений. Через некоторое время после начала СВЧ - воздействия происходит выравнивание образцу гранита. различия температуры, но, однако вследствие коэффициентов термического расширения существенная неоднородность напряжений возрастает. Даже при относительно невысоких температурах напряжения у границ отдельных минералов могут превысить макроскопические пределы прочности минералов и даже возникнуть растягивающие напряжения. Особые условия создаются в зернах кварца, в которых действуют растягивающие приводящие к разрушению на напряжения, их хрупкому фоне средних сжимающих напряжениях полевого шпата [1]. Причиной этого является неравномерное расширение кварца по различным кристаллографическим направлениям [22-25]. Наиболее четко эффективность теплового воздействия проявляется вследствие полиморфного превращения α-кварца в β-кварц в интервале

температур (573-575) °С и сопровождается мгновенным увеличением объема на 0,86 % [2]. Эффективность применения электромагнитного излучения для разупрочнения крепких горных пород может быть достаточно убедительно обоснована на основе сопоставления процессов развития микротрещиноватости при двух типах нагрева: конвекционном и СВЧ. Для гранитов характерны следующие категории структуры минералов с порогом их насыщения дефектоёмкостью:

• минералы с жесткой структурой и с низким порогом дефектоёмкости (26 % кварца);

• минералы с подвижной структурой, высокой растворимостью дефектов и высоким порогом насыщения дефектоемкости (5 % слюда);

• минералы с переменной структурой, состоящие как из жестких структурных элементов, так и из подвижных связующих, поэтому значение дефектоемкости и ход насыщения в таких структурах имеют монотонно-дискретный характер (36 % полевые шпаты). Исследование процесса СВЧ- нагрева выполнены на установке «Парус» с рабочей частотой 2375 МГц и выходной мощностью 1,8 кВт [6]. Хотя гранит не является минеральным сырьем для получения чистых мономинеральных фракций, он является хорошим материалом для испытания этого метода в силу того, что минералы, входящие в его состав, обладают необходимым набором свойств. Распределение трещин по поверхности в естественном состоянии и после нагревания проводились с помощью микроскопа «Мир-2» на образцах сечением 1,0 х 1,8 $см^2$ длиной 20 см для двух типов гранита: серый гранит из района Каменогорска и красный гранит из месторождения с Кашиной горы Карелии. Исследование трещиноватости в области от 0 до 1 мм выполнялась на площади S_1 = 0,04 $см^2$, а длиной более 1 мм на площади S_2 = 2,25 $см^2$, в дальнейшем количество трещин сводятся к единой площади с помощью нормированного коэффициент $k = s_2/s_1$. Одной из особенностей определения концентрации трещин по длине с использованием различного увеличения является необходимость «сшива-ния» различных интервалов распределения, т.к. измеряемой величиной в распределении является вероятность и необходимо, чтобы области наложения вероятности рассматриваемых диапазонов длин трещин l_1 = 0-1,0 мм и l_2 = 1,0-15 мм совпадали; определение длин трещин в первом интервале производится с шагом ΔL_1 = 0,1 мм, для второго - ΔL_2 = 1 мм. Таким образом, количество всех трещин на исследуемой площади составит: $n_{s=\sum \Delta n_{0-1} \times k + \sum n_{1-15}}$ где $n_s = \sum \Delta n_{0-1} \times k$ суммарное количество трещин интервала от 0 до первого 1 мм, измеренных с шагом 0,1 мм и приведенное с помощью поправочного коэффициента к общей исследуемой площади; $\sum\sum n_{1-15}$ - суммарное количество трещин второго интервала от 1 до 15 мм с шагом 1 мм на всей исследуемой площади. Результаты исследования микротрещиноватости в породе до и после нагрева приводятся на графиках, где по оси абсцисс откладывается длина трещин, по оси ординат значения $F = (\Delta n/\Delta l \times k) \cdot l_i^2{}_{ср} / n_s$ где n_i - количество трещин для данного шага длин; $\Delta 1_{1.2}$ - шаг длины трещин $\Delta 1_{1.}$ =0,1 мм и $\Delta 1_2$= 1мм.; k - поправочный коэффициент по площади: k_1 = 56,26, k_2 = 1; n_s общее количество трещин; $l_{ср}$ - средняя длина трещины i-го интервала. Такое представление координатных осей выбрано с учетом особенностей накопления трещин. В ряде работ, в частности [1, 2] показывается, что при любом типе нагрузки механическом, термическом, электрофизическом - происходит в начале накопление мелких трещин до их некоторой критической концентрации n_v единице объема, после чего начинается попарное или множественное слияние с образованием укрупненных трещин. Таким образом, количество трещин некоторого размера l_i в единице объема не должно превышать величины n_i (l_i) которая определяется как $n_i = 1 / K^3 \; l_i^3$, где К параметр концентрационный слияния трещин и составляет для различных горных пород величину К = 2,7 ~ 76. Концентрация следов трещин на поверхности образца n_{Si} , соответствующая концентрации объемной, составляет $n_S = n_v^{2/3}$. Тогда для критической концентрации трещин на поверхности $n_i = 1 / K^2 \; l_i^2$. На оптической микроскопии предварительно исследовали образцы гранита при конвекционном нагреве. Для серого гранита при $T_н$ = 200 °С выявлены три максимума концентрации трещин n_s = 372, площадь хрупкого разрушения составила ΔS =0,7587 $мм^2$. Плоскостная дефектоемкость

Д = 1,65 мм$^{-2}$. При T_H = 300 ^{0}С максимум концентрации трещин длиной 0,95 мм появляется за счет слияния трещин длиной 0,55 и 0,85 мм с более мелкими трещинами, которое приводит к уменьшению их количества на 30 % и появлению двойниковых сростков на площади ΔS = 0,5087 мм". Прирост длины трещин $\Delta 1$ = 29,1 мм. Д = 1,15 мм $^{-2}$. По сравнению с серым гранитом образцы красного гранита имеют более ярко выраженную микротрещиноватость. Температурные исследования динамики развития микротрещиноватости красного гранита при конвекционном нагреве представлены на рис. 2 и 3, где пунктирной линией показано распределение естественной трещиноватости (Тн = 20^{0}С). Для образца, нагретого до температуры 100^{0}с (рис. 3, 1.), характерны четыре максимума концентрации трещин, с максимальной относительной концентрацией трещин $F_{0,55}$ = 0,18. Количество трещин (n_s = 802) увеличилось за счет увеличения микротрещин длиной менее 1 мм на 47 % и длиной более 1 мм на 20 %. Δl = 28,78 мм. Д = 3,56 мм $^{-2}$. При Тн = 200 ^{0}С (рис. 3, 2) $F_{0,45}$= 0,221., n_s = 899. Увеличение количества трещин происходит за счет возрастания трещин длиной 0,15 мм. Д = 4,0 мм$^{-2}$. При этом общая длина трещин равна 429 мм, она возросла на Δl = 192,1 мм. Иная картина распределения наблюдается при Тн = 300^{O}С (рис. 3, 3) два максимума относительной концентрации трещин $F_{O,25}$ = 0,184 и $F_{O,95}$ = 0,533. n_s = 363,4 мм, Δl = 9,41 мм. Характерно образование субблоков и переход к типично межзерновому расщеплению поликристаллического агрегата, которая наблюдается и при температуре 400°С, хотя картина распределения концентрации трещин несколько меняется. Вновь наблюдаем четыре максимума распределения (рис. 3., 4) с максимальной концентрацией Увеличение относительной $F_{0,85}$ = 0,416. количества трещин происходит за счет роста концентрации трещин длиной 0,35 мм. Характерно появление более длинных трещин l_{cp} = 2,5 мм (F =0,609). Д =3,78 мм$^{-2}$. При Тн = 500°С (рис. 3, 5) происходит рост трещин длиной более 0,35 мм с максимумом концентрации $F_{0,65}$ = 0,178. Д = 3,67 мм$^{-2}$, меняется цвет гранита, имеется межблочная и межзерновая трещиноватости, а также и начало возникновения зерновой трещиноватости, проходящую по минералам кварца и калиевого полевого шпата. Дальнейшее увеличение температуры нагрева образца Тн = 600°С приводит к увеличению межзерновой трещиноватости всех минералов, входящих в состав расщеплению субблоков и чёткой картины гранита, межзерновых отсутствию её = 115,5 мм. Д = 4,9 мм$^{-2}$.

Таблица 2 - Результаты исследования гранита при СВЧ-нагреве представлены в таблице 2

t,мин	T,°C	F	n_s	Δl,мм	Д, мм$^{-2}$
серый гранит - 2	94	$F_{0,85}$=0,722	80	0,03	0,636
3	160	$F_{0,95}$=0,989	447	68	1,99
4	226	$F_{1,5}$ =0,514	303,3	58,9	1,35
6	285	$F_{0,65}$=0,47	145	22,5	0,324
10	367	$F_{1,5}$ =0,232	621	66,2	2,76
красный гранит - 2	97	$F_{0,75}$=0,485	335,8	135,8	1,49
4	215	$F_{0,65}$=0,234	506	176,7	2,25

Результаты исследования гранита при СВЧ- нагреве представлены в таблице 2, а распределение трещиноватости по поверхности на рис. 2.1-2.5. Анализируя данные, полученные при СВЧ-нагреве (Тн = 226°С) и конвекционном нагреве, следует отметить более значительный рост концентрации трещин при СВЧ нагреве, где дефектоемкость увеличилась на 70 %, в то время как при нагреве в муфельной печи на 44 %. При воздействии СВЧ-энергии t = 6 мин. на объем породы 418 см^3 произошел раскол четырёх центральных балок с ядром рабочего тела объемом 75 см^3• В пучностях стоячих волн образуется концентрация СВЧ-энергии, которая составляет около 1/8 длины волны в породе, и образец гранита длиной 20 мм дробится на 3 куска.

Разработанная методика определения параметров рациональных воздействия СВЧ-энергией на разупрочнение крепких горных пород в поле стоячих электромагнитных волн позволяет на основании изучения динамики развития наведенной микротрещиноватости обосновать эффективные параметры воздействия СВЧ-энергии на кварцсодержащие горные породы для их разупрочнения и разрушения.

Выводы:

1. В результате температурных исследований выявлен механизм структурного состояния основных минералов кварцсодержащих горных пород (гранитов), на основании которых можно сделать прогнозную оценку снижения прочности и технологических их свойств в результате воздействия СВЧ-поля.

2. Как показали исследования при нагревании образца до 200°С в течении 3-6 минут происходит увеличение наведенной микротрещиноватости на 50 %.

3. В процессе экспериментов удалось проследить развитие различных типов микротрещиноватости в граните в зависимости от времени воздействия СВЧ - энергии:

• в режиме 1 стадии структурных изменений (Тер = 200°С, t = 4 мин.), происходит разупрочнение породы в результате развития микротрещин по границам зерен минералов;

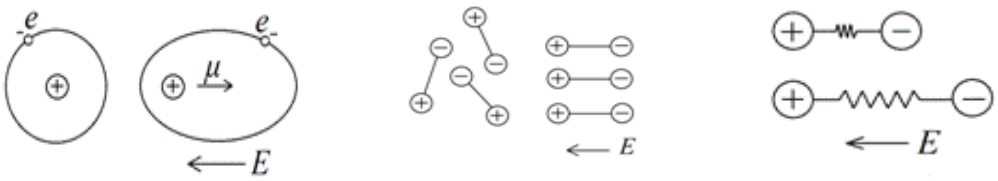
• в режиме 2 стадии структурных изменений (Тер. = 400°С, t = 6 мин.), наблюдаем в структуре гранита образование субблоков, которое приводит к упрочнению зерен кварца;

• в режиме 3 стадии структурных изменений при температуре выше 600°С происходит разупрочнение и разрушение гранита, в результате развития всех видов микротрещиноватости без какого- либо внешнего механического напряжения.

При разделения минерального сырья, на уровне минеральных агрегатов, с целью последующей отсортировки пустой породы, эффективность разупрочнения может быть достигнута в режиме второй стадии, где происходит формирование субблоков. При дроблении породы выбирается режим, соответствующий третьей стадии. Режим четвертой стадии разупрочнения используется в технологическом цикле измельчения. Результаты используются для практических рекомендаций при выборе режимов СВЧ-электромагнитного воздействия и технологической стадии разупрочнения, соответствующие заданной технологии.

Эксперимент и обсуждения: СВЧ механизм взаимодействия, с учетом распределения их по участкам и размерам

На основании эксперимента (рис.5) сделан вывод, что некоторые минеральные компоненты поглощают электромагнитную энергию быстрее других (в 2-3 раза). Соответственно, происходит неравномерное расширение различных компонентов, что приводит к изменению межфазных границ, появлению микротрещин и снижению прочности гетерогенного материала. После этого образуются микротрещины, способные стимулировать увеличение скорости деструкции образца в зависимости от применяемой технологии и времени воздействия СВЧ-поля [12, 16]. В процессе исследования и экспериментов удалось проследить развитие различных типов микротрещин в граните в зависимости от времени воздействия СВЧ – энергии, также в результате температурных исследований выявлен механизм структурного образования основных минералов кварцсодержащих гетерогенных пород (гранита) и на основании результатов работы [12] была сделана прогнозная оценка снижения прочности и технологических свойств от результатов воздействия СВЧ-поля. Как показали исследования, при нагревании кварцсодержащего образца до 473К в течение 3-6 минут происходит увеличение наведенной микротрещиноватости на 50 % при температуре выше 873 К, происходит разупрочнение и разрушение гранита в результате развития всех видов микро трещиноватости без какого-либо внешнего механического напряжения. При этом известно, что механизм преобразования энергии СВЧ-поля в тепловую энергию основан на изучении поляризационного эффекта “связанных зарядов”. Для подробности анализа сначала коротко опишем эти три механизма (рис.7 a, b, c) [14].

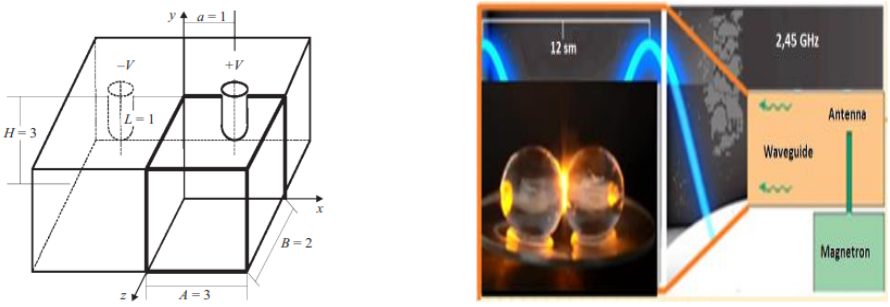


a b c

Рисунок 7 a, b, c - Виды поляризации: a– электронная, b -дипольная, c – ионная.

Первый вид - электронный (оптический). В этом случае поглощение СВЧ-энергии может осуществляться еще неполярными молекулами. Под действием внешнего поля возникают силы, направленные в сторону от ядра (рис. 7a). Второй вид поляризации - ионная: положительные ионы отклоняются вдоль направления поля (рис. 7b). Третий вид поляризации - ионная поляризация (рис. 7c): положительные ионы отклоняются вдоль направления поля, а отрицательные в противоположную сторону.

Пористые и трещиноватые породы содержат всегда некоторое количество воды. При этом вода находится в связанном или свободном состоянии. Относительное содержание капиллярной (свободной) воды в гранитах составляет от 3 до 11%. Индекс водоотдачи зависит от величины породообразования, размера пор и взаимного расположения пор [15]. Учитывая относительное содержание воды в исследуемых материалах, рассмотрим еще один механизм, отличающийся от трех вышеперечисленных механизмов (рис 2 a, b, c) на основании ниже проведенных модельных экспериментов [16,17] на рисунке. 8 a и b.



a b

Рисунок 8 a, b, a - Схема модельного эксперимента в гетерогенном блоке с двумя ВЧ стержнями (схема расчетной области: d /L = 0,4; сетка 15 × 15 × 10mm ячеек); b – фото и схема СВЧ-аппарат (микроволновке); желто-красный цвет СВЧ- триггер.

На рис. 8a показана схема модельного эксперимента в гетерогенном блоке с двумя высокочастотными стержнями. Механизм преобразования энергии ВЧ поля в тепловую энергию с помощью двух высокочастотных стержневых электродов в работе [16] также не обсуждался. Для уточнения этих механизмов в настоящей работе приведен модельный эксперимент аналогичный работы [17] (рисунок 8b), на рисунке желто-красным цветом показаны преобразования СВЧ-энергии в тепловую энергию в точках соприкосновения между двумя полистирольными заполненными водой шариками. Можно предположить, что причина появления свечения (желто-красного цвета) является иной механизм СВЧ-триггера, который отличается от описанных ранее трех видов механизмов поляризационного эффекта “связанных зарядов”, трансформирующих СВЧ-энергию в тепловую энергию. Данный модельный механизм не только отличается от механизма поляризационного эффекта “связанных зарядов”, но и может проявляться при определенных условиях. Эти условия можно наблюдать, проведя эксперимент СВЧ-воздействием (рис 8b). В момент начала облучения, предполагается что СВЧ-волна блокируется внутри полистирольных водных шариков [17] и подчиняется подобию закона полного отражения света в черном теле, с

последующей генерацией резонансных колебаний. Фактически этот механизм приводит также к объединению и разрушению полистирольных водных шариков. Поэтому такой механизм нельзя исключить в эксперименте [16] и можно утверждать, что рассмотренные механизмы, включая поляризационный эффект “связанных зарядов” (СВЧ-триггерный механизмы) запускаются в соответствии с фундаментальными законами природы под действием электромагнитных и световых волн. При нахождении объекта в СВЧ-поле, СВЧ-триггерный механизм можно рассматривать как активированный, а при дальнейшем временном воздействии можно определить микротрещиноватость и оценить характер зарождения источника трещин, а также места нестабильности от воздействия микроволн. Следует отметить, что несмотря на все механизмы генерации СВЧ излучения электромагнитных волн характеризуются различной мощностью, частотой, длиной волны и временем воздействия в зависимости от структурного и химического состава не влияют на активацию СВЧ-триггер механизма. Чтобы убедится в этом, можно также рассмотреть воздействующий ток I (воздействует) и возбуждающий ток +I, вызывающий поворот угла потери диэлектрика +δ на угол Δ, тем самым внося погрешность в измеренный тангенс потерь диэлектрика при “положительном" возбуждающем напряжении, поскольку измеренное значение не будет равно +tgδ [18]. Из этого следует, что СВЧ-триггер не может быть активирован ни приложенной внешней механической деформацией, ни искажением кристаллической решетки, напряжениями в дефектных структурах, ни дислокациями и конвективным нагревом, а также фононными колебаниями. Механизмы СВЧ-триггера могут быть активированы только под действием СВЧ-электромагнитных волн. Вследствие диэлектрических потерь излучение поглощается породой и превращается в тепловую энергию при этом мощность описанных триггерных эффектов и величина увеличения температуры можно определить по формуле: DT = p t / c d, где p – мощность СВЧ, поглощаемая единицей объема породы; t – время воздействия поля; c – теплоемкость; d – плотность породы. Если поле частотой 2.45 gHz и напряженностью 1 mV/m прикладывать в течение времени t = 100 mks, то температуру нагрева некоторых минералов от СВЧ-триггера в зависимости от диэлектрических характеристик можно будет рассчитать (таблица 3)

Таблица 3 - Величина СВЧ – триггера (нагрева) некоторых минералов и горных пород

Диэлектрическая характеристика	Минералы, горные породы	DT, K
Неполярные	Кварц, галит	0.005
Полярные	Полевые шпаты, асбет	0.5
Полупроводящие	Гетит, лимонит, шеелит	Более 5
Проводящие	Пирит, гематит, магнетит	Более 500K

Диэлектрические характеристики объясняются медленно устанавливающимися режимами релаксации, которые проявляются в присутствии полярных молекул сложных анионных радикалов, химически ограниченной воды, границ раздела твердое жидкое, границ диэлектриков и проводников [19] (рис 9).

Рисунок 8 - Диэлектрические потери (излучение поглощается) границ раздела твердое жидкое, границ диэлектриков и проводников

При проведении сравнений результатов воздействий электромагнитных волн СВЧ-триггер (СВЧ нагрев) с результатами инфракрасного излучения (нагревом в муфельной печи) [12,16], сделан вывод о преимуществе микроволновой технологии, также уточнен механизм развития микротрещин в пористых влагосодержащих гетерогенных материалах. Экспериментально полученный результат всех видов микро-трещиноватости в гранитных образцах вследствие механизма СВЧ-триггера при временном воздействии микроволн без какого-либо внешнего механического напряжения, указывает на иные представления о новом понимании «кинетики», которое была заложено в ФТИ им А.Ф. Иоффе академиком С. Н. Журковым и его учениками.

Заключения

Произведен эксперимент, моделирующий и описывающий механизм трансформации микроволновой энергии в тепловую, отличающийся от ранее рассмотренных трех механизмов. Механизм основан на резонансных колебаниях СВЧ-волн в порах гетерогенных образцов с последующей трансформацией микроволновой энергии в тепловую в местах соприкосновения. Впервые установлена необходимость определения самого источника зарождения трещиноватости, способа получения и места появления первичного теплового эффекта от микроволнового воздействия при изучении разрушения гетерогенных материалов в области механики разрушения твердого тела. Установлено, анализ зависимости предела прочности от температуры СВЧ - нагрева позволяет выделить следующие характерные участки: - при низкотемпературном нагреве до = 370 К наблюдается упрочнения гранита; - снижение прочности гранита в интервале температур от 370 до 500 К происходит за счет зарождения, роста и слияния более мелких трещин и перераспределения их к границам зерен образуя межзерновую микротрещиноватост; - значительное снижение прочности гранита в интервале температур от 500 до 560 К связано с разделением зерен на блоки с малой областью концентрации трещин в результате их слияния;- при температуре 560 К происходит разрушение раскол образца гранита за счет развития макротрещин в пучностях электрического поля. Разработанная методика определения рациональных параметров воздействия СВЧ- энергией на разупрочнение крепких горных пород в поле стоячих электромагнитных волн позволяет на основании изучения динамики развития наведенной микротрещиноватости обосновать эффективные параметры воздействия СВЧ - энергии на кварцсодержащие горные породы для их разупрочнения и разрушения.

Существующая схема, модель твердого тела и схема, добавленная (предложенная ниже) в работе: колонка правая верхняя «микроволновая» и колонка правая нижняя «микроволновая теория разрушения».

Микроволновая теория разрушения впервые подробно рассмотрена, и предложено новое направление (рис 4) наряду с другими направлениями разрушения, при изучении модели твердого тела в области исследования прочности и разрушения деструкции во влагосодержащих гетерогенных твердых диэлектриках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Мисник Ю.М. Основы разупрочнения мерзлых пород СВЧ-полями. Л.: ЛГИ 1982. С. 28-42.

[2] B. K. Sahoo, S. De, M. Carsky and B. C. Meikap Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49 (6), pp 3015–3021.

[3] Менжулин М.Г., Соколова Н.В., Шишов А.Н., Хоминский В.А. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 1999. № 3. С. 164-167.Hui.

[4] Литвиненко, В. С. Физическое и математическое моделирование технологических параметров этажно-камерной системы разработки Нижнего горизонта рудника им. Губкина / В. С. Литвиненко, Э. И. Богуславский, П. В. Коржавых // Записки Горного института. – 2012. – Т. 195. – С. 115-119.

[5] Litvinenko V. Elaboration of a conceptual solution for the development of the Arctic shelf from seasonally flooded coastal areas, Vladimir S. Litvinenko, Mikhail V. Dvoynikov, Vladimir L. Trushko. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, ISSN 2095-2686, https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2021.09.010.

[6] Менжулин М.Г, Соколова Н.В, Шишов А.Н. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2000. № 8. С. 229-233.

[7] Куксенко В.С., Махмудов Х.Ф., Мансуров В.А., Султонов У., Рустамова М.З. // ФТПРПИ. 2009. N 4. С. 55-59.Journal of Mining Science. 2009. Т. 45. № 4. С. 355-358.

[8] Куксенко В.С., Махмудов Х.Ф., Ильинов М.Д., Абдурахмонов З.М. Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального ун-та. 2014. № 3 (20). С. 98–108

[9] Махмудов Х. Ф.Деформация и разрушение материалов. 2012. № 8. С. 41-45.

[10] Дмитриев А.П., Гончаров СА. Термическое и комбинированное разрушение горных пород. М .. Недра, 1978.

[11] Менжулин М. Г, Шишов А.Н, Серышев СВ. Физика и механика разрушения горных пород применительно к прогнозу динамических явлений. ВНИМИ, 1995, с.59-65.

[12] Менжулин М. Г, Махмудов Х. Ф. ЖТФ. 2019, 64, С. 615- 919

[13] Куксенко В.С, Махмудов Х.Ф, Манжиков Б.Ц. //2010, ФТПРПИ, т.4 страницы: 29-40.

[14] Махмудов Х.Ф., Менжулин М.Г., Захарян М.В., Султонов У., Абдурахманов З.М. //ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 79-85.

[15] Махмудов Х. Ф. ЖТФ 81.1. 76 (2011).

[16] Менжулин М. Г, Махмудов Х. Ф. ЖТФ. 2017, 62, С.1056 – 1064.

[17] Slepkov A. D, Korfanty E. R, Curtis A, Bianucci P and Bambic A. P. 2017.

[18] Photonics North (PN) Ottawa ON 1-1. DOI: 10.1109 / PN.2017.8090559.

[19] Менжулин М.Г., Махмудов Х.Ф., Щербаков И.П. LAMBERT Academic Publishing, 2014. С. 68

[20] Менжулин М.Г., Махмудов Х.Ф., Щербаков И.П. Наука сегодня: теория, практика, инновации. Ростов-на-Дону, 2014. С. 159-187.

[21] Петров В.А., Петров Г.В. Способ определения длительной прочности материал. Патент № 2167404 от 05.05.1999.

[22] Куксенко В.С., Махмудов Х.Ф. Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 6. С. 915-923.

[23] Менжулин М.Н., Махмудов Х.Ф. Журнал технической физики. 2017. Т. 87. № 7. С. 1040-1048.

[24] Щербаков И.П., Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И., Махмудов Х.Ф. Журнал технической физики. 2017. Т. 87. № 8. С. 1182-1184.

[25] Щербаков И.П., Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И., Махмудов Х.Ф. Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 3. С. 556-558.

[26] Lester E., Kingman S., Dodds C., Patrick J. // Fuel. 2006. Vol. 85. P. 2057-2063

[27] Ruis\`anchez E., Arenillas A., Ju\`arez-P\`erez E.J., Men\`endez J.A. // Fuel. 2012. Vol. 102. P. 65-71

[28] Men\`endez J.A., Arenillas A., Fidalgo B., Fern\`andez Y., Zubizarreta L., Calvo E.G., Berm\`adez J.M. // Fuel Proc. Technol. 2010. Vol. 91. P. 1-8.

[29] Men\`endez J.A., Ju\`arez-Perez E.J., Ruis\`anchez E., Berm\`adez J.M., Arenillas A. // Carbon. 2010. Vol. 49. P. 346-349.

[30] Kanilo P.M., Kazantsev V.I., Rasyuk N.I., Schunemann K., Varviv D.M. // Fuel. 2003. Vol. 82. N 2. P. 187-193.

[31] Varviv D.M., Kazantsev V.I., Kanilo P.M., Rasyuk N.I., Schunemann K., Crytsayenko S.V. // Telecommunication and Radio Engineer. 2004. Vol. 61. N 8. P. 650-662

[32] Hardgrove R.M. // Trans. Am. Soc. Mech. Eng. 1932. Vol. 54. P. 37-46.

[33] Серго Е.Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых: Учебник для вузов. М.: Недра, 1985.

[34] Austin L.G., Bagga P., Celik M. // Powder Technol. 1981. Vol. 28. P. 235-240.

[35] Kingman S.W., Rowson N.A. // Mineral Engineer. 1998. Vol. 11 (11). P. 1081-1088

[36] Delibalta M.S., Toraman O.Y. // Energy Sci. Technol. 2012. Vol. 3. No 2. P. 46-49.

[37] Sahoo B.K., Dea S., Meikap B.C. // Fuel. Proc. Technol. 2011. Vol. 92. P. 1920-1928

[38] Sahoo B.K., De S., Carsky M., Meikap B.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49. P. 3015-3021

[39] Kingman S. Microwave pre-treatment of coal and coal blends to improve milling performance. BCURA Project B76, Final Report-January 2006.

[40] Диденко А.Н. СВЧ энергетика теория и практика. М.: Наука, 2003.

[41] Samanli S. // Fuel. 2011. Vol. 90. P. 659-664.

[42] Куксенко В.С., Махмудов Х.Ф. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 14. С. 82-88.

[43] Махмудов Х.Ф. // Современные наукоемкие технологии. 2015. N 12-3. С. 426-428.

[44] Куксенко В.С., Томилин Н.Г., Махмудов Х.Ф., Бенин А.В. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 2. С. 31-35.

[45] Куксенко В.С., Махмудов Х.Ф., Ильинов М.Д., Абдурахмонов З.М. Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального ун-та. 2014. N 3 (20). С. 98-108.

[46] Красновский С.С., Арш Э.И., Друкованный М.Ф. // Известия ДГИ. Т. 40. Днепропетровск, 1961. С. 124-130.

[47] Красновский С.С., Захаров Ю.Н. Новые возможности высокочастотного контактного способа разрушения горных пород. Тез. докл. Неделя горняка. М.: МГГУ, 1994. С. 193.

Глава 36 СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННОГО ПРЕКУРСОРА

Киселева Т.Ю.[1], Григорьева Т.Ф.[2], Лазарева Е.В.[1], Сангаа Д.[3]
[1]МГУ имени М.В.Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия
[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
[3]Институт физики и технологии Монгольской Академии наук, Улан Батаар, Монголия
e-mail: Kiseleva@physics.msu.ru

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, рамановской и мессбауэровской спектроскопии исследована эволюция структурных превращений, приводящих к формированию субмикронных частиц железо-иттриевого феррита из механоактивированных прекурсоров смешанных оксидов и последующего отжига. Показано, как структурно-морфологическое состояние прекурсоров, полученных методом интенсивной механической активации оксидов железа и иттрия в высокоэнергетичных активаторах при разных временах взаимодействия, влияет на чистоту фазового состава и катионное распределение в фазе граната.

ВВЕДЕНИЕ

Механохимический синтез оксидов функциональных систем в порошковом виде привлек к себе внимание в последние десятилетия в связи с необходимостью получения в промышленных масштабах систем пониженной размерности и композиционных материалов [1], что обусловлено широким спектром областей использования в технологиях материалов для различных целей: флюоресцентных и защитных экранов [2], материалов и компонентов свч техники [3], извлечения изотопных отходов [4], керамических систем для оптоэлектроники и мультиферроики [5].

Среди спектра оксидов практически важными все еще остаются ферритовые составы смешанных систем, характерными особенностями которых является их сложное магнитное упорядочение, являющееся результатом конкуренции различных видов обменных взаимодействий в подрешетках феррита, образования смешанных валентных состояний. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по вопросам взаимосвязи кристаллохимии и свойств ферритов, однако, как правило, получение чистых по составу образцов сложная задача, зависящая от способа получения и условий термической обработки [6-8]. Термодинамика образования ферритов связана с образованием дефектных структур с высокой концентрацией вакансий, как по металлу, так и по кислороду, энергии образования которых весьма невелики. Поэтому дефектные состояния при синтезе ферритов являются присущими этим материалам и зачастую определяют их свойства. Режимы температурной обработки и параметры среды, в которой она проводится, в значительной степени влияют на совершенство структуры, характер катионного распределения, распределение дефектов и поверхностных состояний. Специальное формирование полей дефектов в многокомпонентных оксидных составах со сложным структурным и магнитным упорядочением позволяет направленно получать составы с практически важными параметрами проводимости, магнитными свойствами и т.п. [9].

Среди разных составов ферритов железо-иттриевые ферриты имеют весьма важное практическое значение и зарекомендовали себя в области оптоэлектроники [10.11]. Функционально важными составами являются структуры ортоферрита $YFeO_3$ [11], а также граната $Y_3Fe_5O_{12}$ [10]. Однако, в как правило они используются в виде монокристаллов, пленок, многослойных структур. Наметившийся в последние годы всплеск активности публикаций по исследованиям ферритов этих составов в виде субмикронных и наноразмерных частиц обусловлен анализом их перспективности

применения в области биотехнологий, сенсорики, как самостоятельно, так и в качестве компонентов композиционных систем [12-13].

Несмотря на существующий ряд работ, посвященных исследованиям взаимосвязи структуры и свойств частиц железо-иттриевых ферритов, полученных классическими методами химии в растворах и их различных модификаций [14], использования твердофазных керамических методов существует достаточно много открытых вопросов фундаментального и практического характера, связанных с механизмами формирования необходимой структуры и достижения чистоты фазового состава [15]. Следует отметить также, что работ по механохимическому получению железо-иттриевых ферритов не много, однако с учетом перспектив использования метода для массового получения заданного состава, изучение особенностей протекания процессов фазообразования при формировании структуры ферритов может быть использовано для создания основ физико-химического конструирования композиционных материалов, в которых они являются составляющими элементами. Например, полимерных композиционных материалов, в которых ферриты являются составляющими компонентами [16,17].

Анализ публикаций по синтезу чистых по составу частиц ферритов со структурой граната $Y_3Fe_5O_{12}$ показывает, что это довольно сложная задача, экстремально зависящая от используемого выбора метода, исходных реагентов, гранулометрического состава, температурных режимов и прочих условий эксперимента. Наиболее распространенными методами синтеза частиц железоиттриевого феррита-граната $Y_3Fe_5O_{12}$ являются методы «мокрой» химии. [14.]. Считают, что лабораторные методы получения со-осаждением, золь-гель, гидротермальным или горением в зависимости от необходимых параметров синтезируемых порошков дают возможность управлять скоростями реакций и получать узкое распределение заданного размера частиц. Однако, выход продукта в этих реакциях невелик. Промышленные же масштабы получения возможны при использовании методов твердофазных реакций [7]. Наиболее распространенным является метод твердофазного синтеза при длительном отжиге при высоких температурах (>1000 С) из простых оксидов, взятых в соотношении Y_2O_3:Fe_2O_3=3:5, или из смеси оксида Y_2O_3 с избытком элементарного железа на воздухе по реакции $6Y_2O_3+20Fe+15O_2=4YFe_5O_{12}$. При формировании феррита-граната из простых оксидов общим является механизм их образования, включающий стадию образования ортоферрита иттрия $YFeO_3$ и его последующей реакцией с избытком оксида железа в смеси. В твердофазных реакциях образование ортоферрита в смесях происходит при температурах 700-900^{o}C, а образование феррита-граната происходит при существенно более высоких температурах (~1400^{o}C). Сложный и последовательный высокотемпературный механизм образования ферритов гранатов при твердофазном синтезе приводит к высокой фазовой неоднородности продуктов синтеза, необходимости долгих и высокотемпературных отжигов исходной шихты с проведением промежуточного измельчения продуктов термообработки. Кроме того, важны режимы охлаждения, которые могут приводить к нежелательному выделению фазы оксида железа.

Механохимический способ является одним вариантов твердофазного синтеза ферритов в смесях оксидов (или солей) [18]. Ему присущи особенности твердофазных реакций в неравновесных условиях. Следует отметить, что работ по механохимическому синтезу железоиттриевого феррита состава $Y_3Fe_5O_{12}$ немного [19-21]. Фазовый состав и структурно-морфологические характеристики продуктов механохимического синтеза в основном зависят от термодинамических параметров системы, режимов механической активации, концентрационного соотношения исходных компонентов, их размерных и их физико-механических свойств.

Известно, что термодинамически наименее устойчиво состояние или структура, которая формируется первой при кристаллизации расплава в соответствии с правилом Оствальда [22], а в наноразмерных структурах или в тонких слоях на поверхности могут образовываться метастабильные фазы или состояния, формирование которых в значительной степени контролируется кинетикой процесса. Экстремальные способы

получения частиц ферритов в процессе интенсивной механохимической активации в смесях оксидов, могут приводить к получению новых, метастабильных соединений в местах контактного взаимодействия частиц в результате локального разогрева и диффузии.

В экспериментах по механохимическому синтезу в смесях оксидов, происходит целый ряд процессов, приводящих не только получению ультрадисперсных частиц с распределением по размерам, высокой степени разупорядочения структуры в объеме и на поверхности, распределению различного вида дефектов, приводящее к распределению катионов в промежуточных состояниях, при осуществлении процесса на воздухе также может иметь место диспропорционирование по кислороду образующихся фаз.

При механохимическом синтезе большое влияние оказывает загрязнение продукта реакции материалами шаров и барабанов. В случае механоактивации оксидных систем в стальных барабанах и со стальными шарами возможны окислительно-восстановительные реакции исходных оксидов с материалами или продуктами загрязнения. Это необходимо принимать во внимание особенно при длительных временах активации.

Локальность механохимического взаимодействия обуславливает формирование набора фаз смешанных оксидов, что мешает получению однофазных частиц и однородности массы порошка по составу. Для достижения чистоты фазового состава и его гранулометрической однородности в механосинтезированном материале рекомендуют проведение термообработки или последовательного чередование термообработки и механоактивации.

В различных работах получены железо-иттриевого граната путем последовательных реакций оксид-содержащих смесей $3/2Y_2O_3 + 5FeO = Y_3Fe_5O_{12}$, $3/2Y_2O3 + 5/2Fe_2O_3 = Y_3Fe_5O_{12}$, $3/2Y_2O_3 + 5/3Fe_3O_4 = Y_3Fe_5O_{12}$, активированных в режимах интенсивного механического взаимодействия смесей оксидов разного состава и чередование этого взаимодействия с температурными обработками [19-21].

Следует отметить, что немногочисленные работы по механохимическому синтезу $Y_3Fe_5O_{12}$ практически сложно сравнивать из-за большого влияния условий синтеза и типа мельницы на конечный продукт. Фактически синтез в разных лабораториях сложно повторить или воспроизвести. Однако, общим для метода является то, что создается высокий уровень дефектов, метастабильных и нестехиометрических локальных состояний, которые могут изменить скорость и механизмы кристаллизации частиц при последующем повышении температуры. В то же время, чередующиеся процессы дробления, фрагментации, коалесценции, дефектообразования, окислительно-восстановительные реакции препятствуют стабильности и структурообразованию граната. Вместе с тем уменьшение размера частиц дает возможность снизить температуру термической обработки для снятия напряжений и получения более совершенной структуры частиц. Еще одна проблема механосинтеза - достижение однородного состава, что требует четкой отработки отдельных стадий взаимодействия компонентов смесей, режимов механической

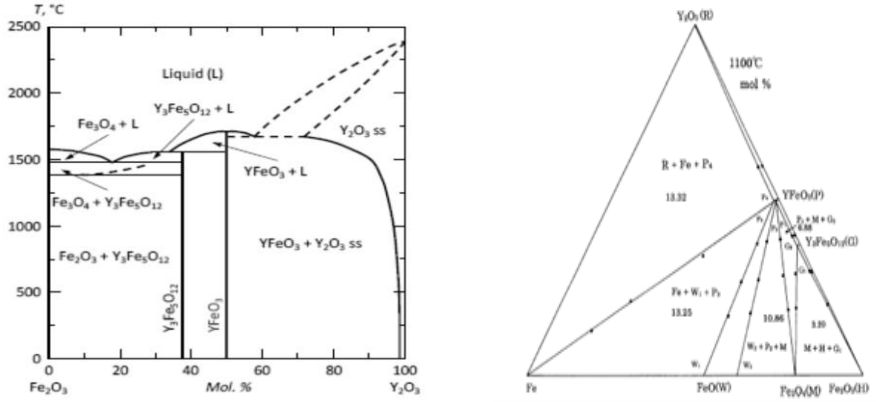


Рисунок 1 - Псевдобинарная диаграмма состояния (Fe_2O_3-Y_2O_3) [24] (слева), тройная диаграмма состояния системы Fe_2O_3-Y_2O_3-Fe [24] (справа)

обработки и ее последовательных стадий, последовательных температурных и временных режимов отжига, выбора атмосферы для синтеза.

Анализ публикаций показывает, что синтез частиц $Y_3Fe_5O_{12}$ чистого состава во всех случаях механохимического синтеза остается достаточно сложной задачей из-за термодинамически предпочтительного образования ортоферрита $YFeO_3$ и его стабильности в диапазоне концентраций и температур. Согласно равновесной фазовой диаграмме в системе Fe-Y-O содержится нескольких фаз тройных оксидов: YFeO3, в двух структурных модификациях, с орторомбической решеткой o-$YFeO_3$ или гексагональной h-$YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$ (объемноцентрированная кубическая решетка). В ряде работ описывают случаи формирования соединения со смешанной степенью окисления железа. В зависимости от состава реакционной смеси и температуры синтеза образование смешанных оксидов железа и иттрия сопровождается наличием оксидов железа разного состава (α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO).

В наших работах по исследованию взаимодействий в композитных смесях с оксидом железа Fe/Fe_2O_3, Al/Fe_2O_3. Zr_2O_3/Fe_2O_3, Al_2O_3/Fe_2O_3 и других, представленных в монографии [25] в процессе интенсивной механической активации, с привлечением методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии были показаны механизмы окислительно-восстановительных реакций с образованием тройных оксидов в контактных областях и на межфазных границах. Сопровождающая активацию и измельчение частиц аморфизация их поверхности частиц, формирование метастабильных состояний при увеличении периода активации приводил к формированию сложной композитной локально-неоднородной структуры частиц. Варьируя состав реагирующей смеси, как было показано в [26-29] возможно получать смешанные соединения оксидов на поверхности частиц, которые использовались в качестве прекурсоров для высокотемпературного синтеза, термической обработки, прессования. Основываясь на опыте получения железосодержащих композиционных материалов в смесях с оксидами железа из возможных реакций получения структуры граната $Y_3Fe_5O_{12}$ нами была выбрана реакция взаимодействия гематита Fe_2O_3 и оксида иттрия - Y_2O_3.

Влияние режимов механоактивации на механизмы взаимодействия компонентов смесей, последовательности фазовых превращений при интенсивной механохимической активации и определение режимов термической обработки для достижения частицами структуры граната представляется практически важной задачей для решения которой нами бы использован комплекс экспериментальных методов, чувствительных как изменению структурного состояния по объему смесей, так и к сформированным локальным состояниям в частицах и на их поверхности, а именно рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и мессбауэровской спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.Методика приготовления образцов

Для проведения синтеза использовались следующие исходные материалы: оксид железа Fe_2O_3 (ТУ 6-09-5346-87), оксид иттрия Y_2O_3 (ГОСТ ИТО-В) в стехиометрическом соотношении на получение состава $Y_3Fe_5O_{12}$. Активацию проводили в шаровой высокоэнергетической планетарной мельнице на воздухе. Объем стального барабана 250 см3, диаметр стальных шаров 5 мм, а отношение массы шариков к массе приготовленного материала 20:1, скорость вращения барабана вокруг общей оси ~1000 об/мин. Механоактивация осуществлялась в течение 4, 20 и 40 минут на воздухе (образцы МА4, МА20 и МА40, соответственно). На этом этапе формировался механоактивированный прекурсор, который отжигался в печи МИМП-3УЭ. Образцы нагревались со скоростью 10^o\мин до температуры 1150 ^{o}C на воздухе. Время изотермической выдержки составляло 8 часов. Образцы МА4_1150, МА20_1150 и МА40_1150, соответственно.

2. **Методы исследования.**

Рентгендифракционные исследования (ХРД) проводили на дифрактометре Panalytical Empyrean использованием медного анода (λ = 1.54 Å, рабочие режимы I = 40 мА, U = 40 кV). Дифрактограммы порошковых образцов регистрировали в геометрии Брэгга-Брентано с шагом 0.026 градуса, в диапазоне углов от 5 до 140 градусов, с использованием Ni-фильтра на дифрагированном пучке и двухкоординатного детектора Pixel3D. Фазовый анализ проводили с помощью программного обеспечения HighScorePlus (PANalytical) с применением кристаллографической базы данных ICSD. Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполняли методом полнопрофильного анализа с определением размеров кристаллитов и величин микронапряжений.

Микроструктуру частиц исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 3D FEG FEI режиме высокого вакуума.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимали на спектрометре Raman Flex400 (PerkinElmer) с оптоволоконным зондом в геометрии отражения, длина волны возбуждения диодного лазера составляла 785 нм (ширина линии 0.03 нм), размер пятна 3 мм. Спектры регистрировали в диапазоне 200–3500 $см^{-1}$. Режимы съемки выбирались с учетом влияния параметров измерений на эффекты флюоресценции, локальный разогрев и глубину проникновения излучения. Базовую линию корректировали автоматически по внутреннему стандарту. Обработку спектров, определение положения, интенсивности, формы и ширины линии осуществляли с помощью программы SPECTRUM.

Мессбауэровские спектры снимали на спектрометре MS1104Em использованием источника гамма-квантов Co^{57}(Rh). Калибровка спектрометра осуществлялась по стандартному поглотителю *α-Fe*. Обработка спектров проводилась в программе UnivemMS в рамках модельной расшифровки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно структурно-морфологическому анализу, проведенному методами, СЭМ и рентгеновской дифракции установлено, что в результате механической активации смесей оксидов уже на малых временах образуются дисперсные и сильно неупорядоченные частицы. Дифракционные максимумы уширены, а их интенсивность сильно снижена, как следствие измельчения зерен, образования дефектных структур и набора фаз (рис.1, левая панель). Фазовый состав образца МА4 состоял из α-гексагональная решетка, γ-Fe_2O_3 кубическая решетка, Y_2O_3. Увеличение периода механического взаимодействия приводит к исчезновению структурных максимумов Y_2O_3 и появлению признаков формирования промежуточных состояний со структурой магнетита Fe_3O_4, гематита α-Fe_2O_3 образование вместе с ферратом иттрия орторомбического o-$YFeO_3$

После длительного механического взаимодействия основной фазой по данным рентгеновской дифракции является o-$YFeO_3$ (образец М40).

В отличие от спектров комбинационного рассеяния (КР) исходных оксидов и их простой смеси Y_2O_3\Fe_2O_3 (рис. 2,а, б) для которых наблюдалась характерное распределение фононных мод колебаний решетки чистых оксидов, с положениями, соответствующими их кристаллической структуре и предсказанными в рамках теории групп [30,31], КР спектры механоактивированных смесей имеют более сложную структуру.

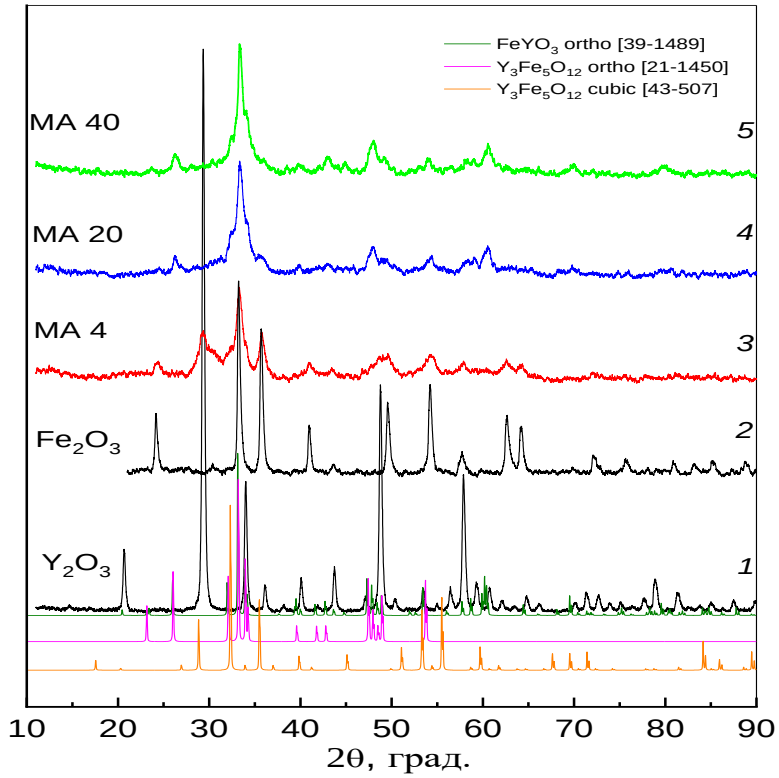


Рисунок 2 - Дифрактограммы исходных реагентов 1-Y_2O_3 (ini), 2- Fe_2O_3 (ini), 3 – МА 4', 4- МА20', 5- МА 40 ' (левая панель)

Для них характерно влияние эффектов разупорядочения структуры, уменьшения размеров и фазообразования. Все это отражается на наблюдаемой ширине спектральных линий, интенсивности и смещении максимумов. Установлено, что после кратковременного активация смеси – образец МА4 – максимумы колебаний оксидов (рис. 2 г) снижают свою интенсивность и уширяются, что сопровождается также смещением в высокочастотную область Полное исчезновение максимумов оксида иттрия Y_2O_3 при длительной активации (рис. 3, д, е), сопровождается и уменьшением интенсивности мод колебаний оксида железа α-Fe_2O_3. На больших временах активации смеси сильное уменьшение частиц размеров вместе с нарастанием его дефектности, образованием промежуточных смешанных соединений проявляется в резком снижении интенсивности комбинационного рассеяния от образца и уширении максимумов в спектрах.

Характерной особенностью системы Y-Fe-O является наличие железосодержащих фаз, которые могут образовываться как отдельно, так и на поверхности, и на границах зерен в композитных частицах.

Присутствие железа в составе образца позволяет использовать его в качестве зонда на наличие этих состояний с помощью гамма-резонансного метода – мессбауэровской спектроскопии. Метод, чувствительный к локальному окружению атомов железа, позволяет уменьшить неопределенность фазового состава в прекурсоре, а также выявить особенности по размерам частиц, наличие смешанных и неупорядоченных состояний. В таких случаях съемка мессбауэровских спектров, проведенная при низкой температуре (80К) позволяет снять некоторые неопределенности определении параметров и размеров образующихся фаз. Результаты модельной расшифровки спектров, полученных при 80 и 300 К, приведены в таблице 1.

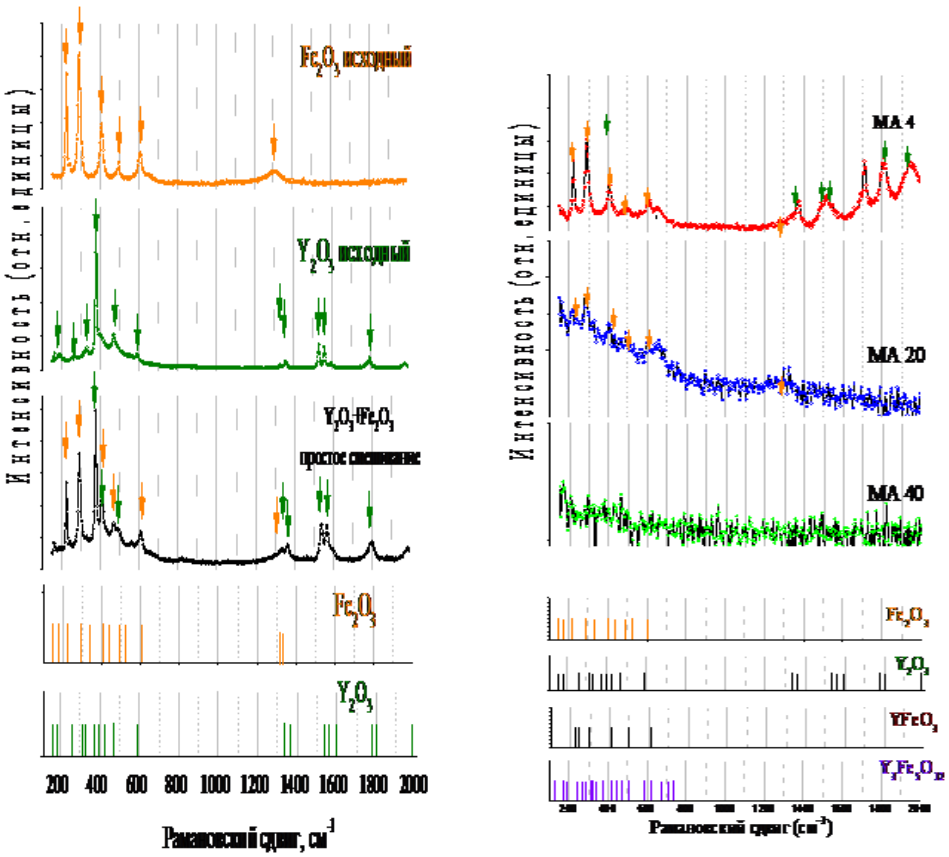
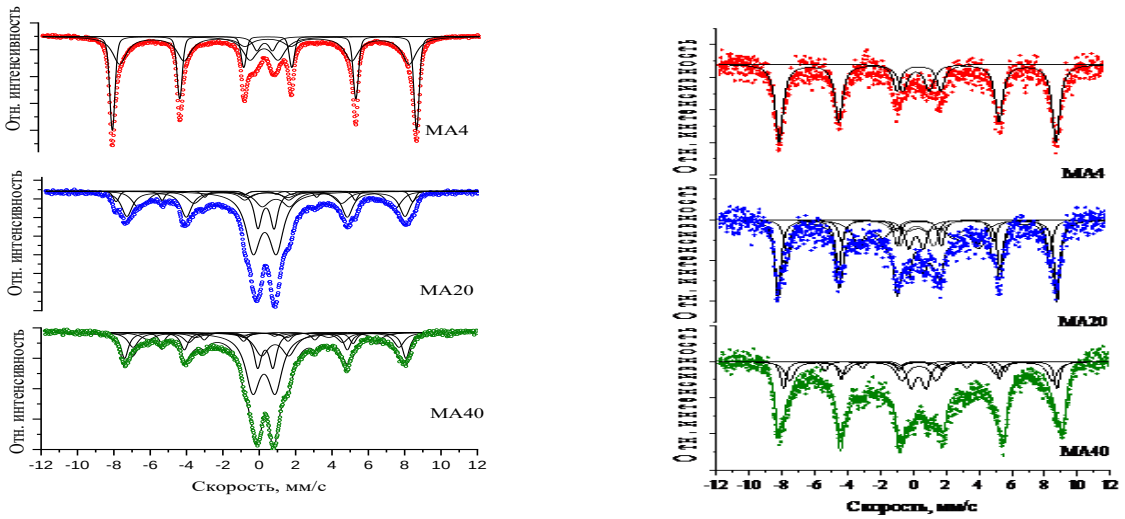


Рисунок 3 - Спектры комбинационного рассеяния: слева – исходные реагенты и их смесь, левая панель механоактивация 4, 20 и 40 минут.

Изменения, происходящие на локальном уровне в образцах по мессбауэровским спектрам, полученным при комнатной температуре, могут быть резюмировать следующим образом: 1) последовательное уменьшение содержания подспектра α-Fe_2O_3 с появлением подспектров с распределением магнитных сверхтонких полей на ядрах Fe^{57}; 2) Появление и увеличение концентрации интенсивности дублетной компоненты с параметрами, характерными для трехвалентного железа; 3) появление подспектра с параметрами α-Fe, что может быть обусловлено как частичным механохимическим восстановлением гематита, так и намолом со стенок активатора.



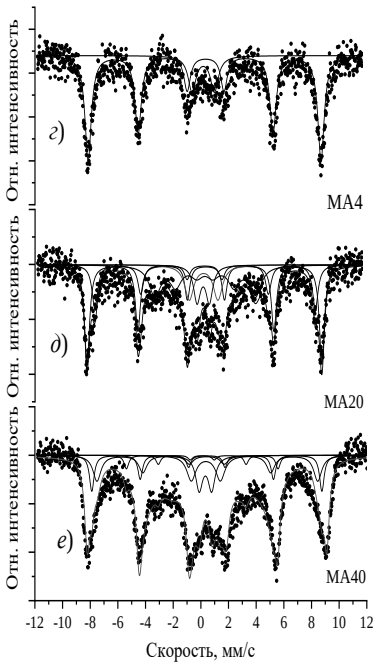


Рисунок 4 - Мессбауэровские спектры механосинтезированных прекурсоров, полученные при комнатной температуре (слева) и при температуре 80К(справа)

Таблица 1 - Результаты обработки мессбауэровских спектров образцов (Нэфф-магнитное сверхтонкое поле на ядрах 57Fe, δ- изомерный сдвиг, Δ-квадрупольное расщепление, G- ширина линии, S-площадь парциального спектра, RT-300K, LN-80K)

Образец	Нэфф, кЭ ±2		δ, мм\с ±0.03	Δ, мм\с ±0.03	G, мм\с ±0.03	S, %	Фазовый состав
MA4	RT	513	0.37	−0.18	0.36	37	α-Fe_2O_3
		487	0.37	0.01	0.93	42	α-Fe_2O_3/γ-Fe_2O_3(dis)
			0.26	1. 50	0.96	16	Fe^{3+}(h-$YFeO_3$)
			0.30	0.43	0.50	5	Fe^{3+}(sp)
	LN	530	0.47	−0.06	0.57	82	α-Fe_2O_3
			0.27	1.40	0.7	18	Fe^{3+}(h-$YFeO_3$)
MA20	RT	505	0.35	−0.12	0.35	3	α-Fe_2O_3
		475	0.35	0.00	0.86	32	$YFeO_3$
		435	0.41	−0.02	0.90	7	Fe_3O_4
		329	−0.01	−0.06	0.36	4	Fe
			0.89	1.50	0.95	9	FeO
			0.35	2.26	0.96	10	Fe3 + (h-YFeO3)
			0.33	0.88	0.50	35	Fe3 + (Sp)
	LN	534	0.48	−0.10	0.45	10	α-Fe_2O_3
		502	0.45	0.04	0.50	37	YFeO3
		432	0.46	0.03	1.0	21	Fe_3O4
		332	0.00	−0.01	0.38	4.0	Fe
			0.45	0.95	0.57	8	FeO
			0.34	2.26	0.8	11	Fe^{3+}(h-$YFeO_3$)
			0.33	0.90	0.50	9	Fe^{3+}(sp)
MA40	RT	490	0.36	−0.10	0.40	9	α-Fe_2O_3
		470	0.36	0.00	0.47	13	Fe_3O_4
		445	0.39	−0.02	0.50	9	Fe_3O_4
		395	0.11	0.01	0.50	3	$Y_3Fe_5O_{12}$ (t)
		329	0.00	−0.01	0.38	5	Fe
			0.37	0.48	0.87	56	Fe^{3+}(sp)
			0.64	1.09	0.60	4	FeO
	LN	536	0.48	−0.16	0.46	30	α-Fe_2O_3
		504	0.48	−0.15	1.20	62	o-$YFeO_3$
		334	0.03	0.00	0.34	4	Fe
			0.45	0.96	0.57	4	FeO
MA4 + 1150	RT	514	0.36	−0.22	0.27	2	α-Fe_2O_3
		392	0.15	0.04	0.63	60	$Y_3Fe_5O_{12}$ (t)
		486	0.38	0.04	0.43	38	$Y_3Fe_5O_{12}$ (o)
MA20 + 1150	RT	513	0.35	−0.22	0.28	7	α-Fe_2O_3
		393	0.15	0.04	0.55	58	$Y_3Fe_5O_{12}$ (t)
		485	0.39	0.03	0.38	35	$Y_3Fe_5O_{12}$ (o)
MA40 + 1150	RT	513	0.36	−0.22	0.28	12	α-Fe_2O_3
		393	0.15	0.04	0.63	52	$Y_3Fe_5O_{12}$ (t)
		486	0.37	0.03	0.43	36	$Y_3Fe_5O_{12}$ (o)

С увеличением времени активации интенсивность гематитовой фазовой составляющей уменьшается и появляется парциальный спектр дефектного состояния с параметрами γ-модификации фазы Fe2O3. В спектрах уже при кратковременной активации МА4 появляются парциальные подспектры с параметрами ортоферрита $YFeO_3$ и подспектры, характерные для ионов Fe(III) в октаэдрическом окружении. Более длительная активация приводит к образованию композиционного порошкового материала, в спектре которого присутствуют парциальные спектры оксидов железа, как продуктов частичной деструкции гематита, так и парциальные компоненты с параметрами смешанных оксидов железа с иттрием. Все спектры, полученные при комнатной температуре, содержали особенности, характерные для наличия распределения по гранулометрическому составу с наличием мелкодисперсной фракции оксидов железа с суперпарамагнитным поведением. Во всех спектрах наблюдалось небольшое снижение величины сверхтонкого магнитного поля для парциальных спектров оксидов, что может быть обусловлено как эффектами релаксации в малых частицах, так и возможного спинового разупорядочения на поверхности малых частиц. Такое поведение описано в рамках модели [31] распределения спинов в наноразмерных оксидные частицы в зернах и слоях на поверхности. Кроме того, потеря кислорода во время механоактивации может привести к восстановлению трехвалентного железа Fe (III) до двухвалентного Fe (II), вызывая увеличение значения изомерного сдвига и приводя к уменьшению значений сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe.

Дублетная составляющая спектров с параметрами, характерными для распределения Fe(III) может быть обусловлена как фазой $YFeO_3$ с гексагональной структурой, так и суперпарамагнитным состоянием частиц оксидов железа и оксидов железа-иттрия. Дело в том, что критический размер для $YFeO_3$ частиц с гексагональной структурой образования соответствует 15 нм [32], что близко к суперпарамагнитным размерам оксидов железа.

Чтобы разделить вклады от релаксационных эффектов малых частиц и структурных состояний, спектры были измерены при температуре 80 К (рис. 4, г-е). Было обнаружено два дублета имеют параметры, соответствующие Fe(III) в гексагональной модификации YFeO3 и в суперпарамагнитных мелких частицах оксидов железа. Магнитно-разрешенные параметры секстета соответствовали $YFeO_3$ и $Y_3Fe_5O_{12}$ фазам.

При сравнении результата длительности МА на степень прохождения реакции взаимодействия оксидов установлено, что подтверждая данные работ [19-21] первым этапом фазообразования является формирование ортоферрита $YFeO_3$, следующим этапом - неупорядоченная фаза граната $Y_3Fe_5O_{12}$. Определенный методом мессбауэровской спектроскопии более полный фазовый состав композиционных частиц с наличием оксидов железа и смешанных оксидов подтвердили данные магнитных измерений, показавшие характерное для определенного фазового состава поведение температурной зависимости намагниченности насыщения (рис.5). Минимальное значение намагниченности Ms было достигнуто для МА4, в котором основной магнитной фазой является фаза α-Fe_2O_3 (намагниченность насыщения которой не превышает в зависимости от размерного состояния). В образцах, полученных на больших временах активации восстановленные оксиды $YFeO_3$ и $Y_3Fe_5O_{12}$ увеличивают значение намагниченности насыщения пропорционально составу. Намол α-Fe со стенок мельницы подтверждается длинным «хвостом» на Ms(T) в области температур, больше 700 С (Tc α-Fe (770C) и в некоторой степени влияет на значение насыщения. Следующий этап – этап получения структуры граната из

механосинтезированных на разных временах прекурсоров показан на рис. 6: рентгенограммы отожженных при 1150 С образцов содержат структурные максимумы феррита с кубической решеткой $Y_3Fe_5O_{12}$. По данным рентгеновской дифракции только образец МА40+1150 демонстрирует наличие примесной фазы со структурой гематита α-Fe_2O_3. Результаты рентгенофазового анализа соответствуют данным Рамановской спектроскопии рис. 6 (левая панель).

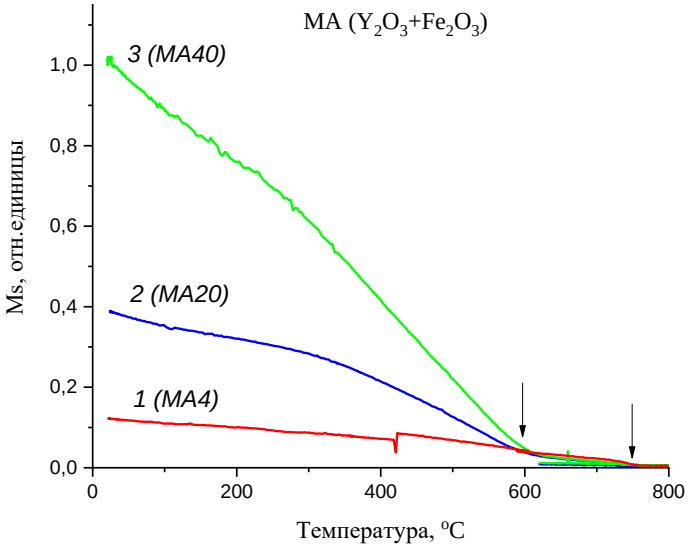


Рисунок 5 - Температурные зависимости наманиченности для механоактивированных прекурсоров

Наиболее интенсивные максимумы колебаний в КР-спектрах соответствуют характерным модам колебаний кубической фазы граната. При этом расшифровка спектров показала, что образец МА4+1150 оказался наиболее чистым по фазовому составу. В спектрах же образцов МА20+1150 и МА40+1150 выявлено присутствие примесной фазы со структурой гематита. Для нее характерно появление характерных максимумов на высоких частотах рамановского сдвига. Спектры КР продемонстрировали характерные частоты колебаний, связанные с со структурой граната, в которой есть различные кислородные окружения железа и итрия и их связанные колебания. Особенности профиля КР спектров с перераспределением интенсивностей на основных положениях мод колебаний, связаны с возможным разным катионным распределением по подрешеткам. Различия в спектральном профиле отчетливо видны в полосе вблизи 250–300 см–1 и между 450 и 600 см-1, но их нельзя однозначно связать с изменениями катионного распределения или характеристических углов в фазе граната, на них налагается также интенсивность мод колебаний примесной фазы. Частота колебаний в КР спектрах пропорциональна квадрату корень связующей силе связи в молекуле и зависит от углового распределения кислорода.

Более точные данные о характере катионного распределения по подрешеткам дает мессбауэровская спектроскопия. Полученные спектры отожженных образцов (рис.7) позволили не только провести полный количественный фазовый анализ, но и выявить особенности магнитной структуры частиц.

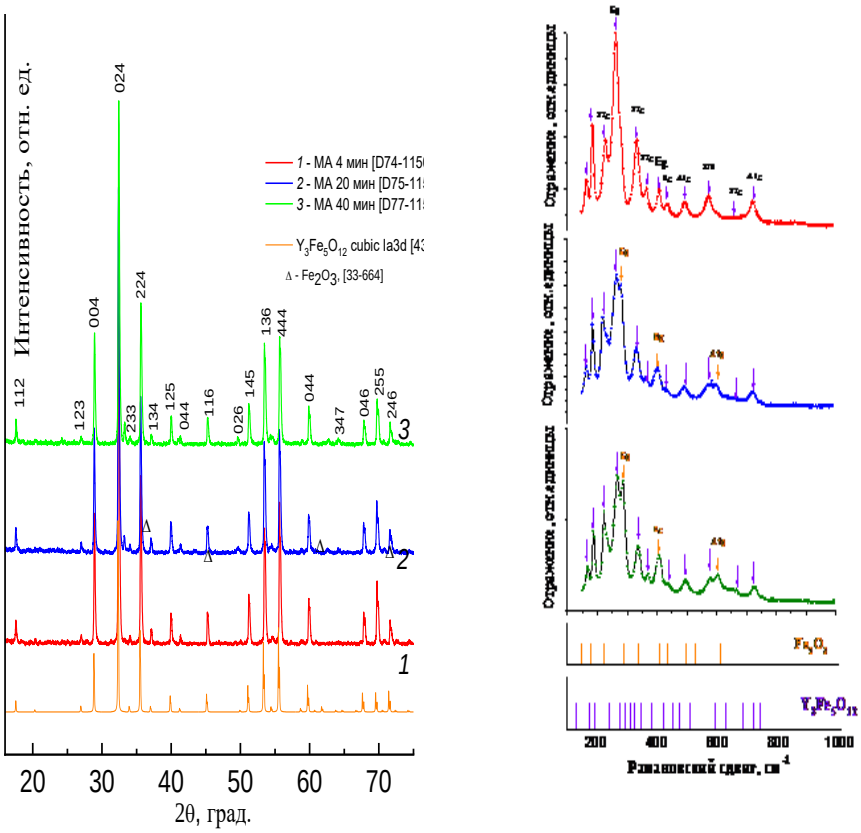


Рисунок 6 - Рентгендифрактограммы (слева) и спектры комбинационного рассеяния (справа) образцов после отжига при 1150 С

$Y_3Fe_5O_{12}$ гранат (для которого распределение катионов Fe (III) по подрешеткам проявляется в характерных парциальных спектрах (в самой простой модели, используемой в большинстве работ с параметрами $H_{эфф}$ = 393 кЭ, δ = 0,15 мм/с, Δ = 0,04 мм/с (Fe (III) в тетраэдрическом *d*-положении); $H_{эфф}$ = 485 кЭ, δ = 0,37 мм/с, Δ = 0,03 мм/с (Fe (III) в октаэдрическом *a*-положении) [31].

Большие значения ширины линий для этих компонент по сравнению с экспериментальной шириной линии свидетельствует о наличии некоторого распределения катионов в подрешетках. Распределение катионов по подрешеткам оценивалось по формуле формула λ = (S*d*/S*a*)(*f*a\fd), где S*d*,S*a* — площади секстетов, *f*a\fd — вероятности эффекта для *a*- и *d*-подрешеток граната. в расчетах учтено *f*a\fd = 0,94 при комнатной температуре [32]. Определенная из модельной расшифровки степень инверстности в структуре граната имела величины: λ(MA4_1150)=1,46, λ(MA20_1150)=1,37, λ(MA40_1150) = 1,38. Наиболее близкое к теоретическому количественное распределение по подрешеткам наблюдалось для образца MA4_1150, содержащее минимальное количество примеси гематита.

Следует отметить, что по данным мессбауэровской спектроскопии количество гематита α-Fe2O3 возрастало с увеличением количества промежуточных оксидных фаз в механосинтезированном прекурсоре. а его количество коррелирует с изменением распределения катионов поподрешетки. Появление α-Fe_2O_3 может быть обусловлено не только промежуточными фазами в прекурсоре, гранулометрическим составом, но и режимом охлаждения. В этом случае выделение гематита в процессе охлаждения влияет на прочность связи между катионами, приводя к образованию вакансий в основной фазе граната, изменению ее стехиометрии.

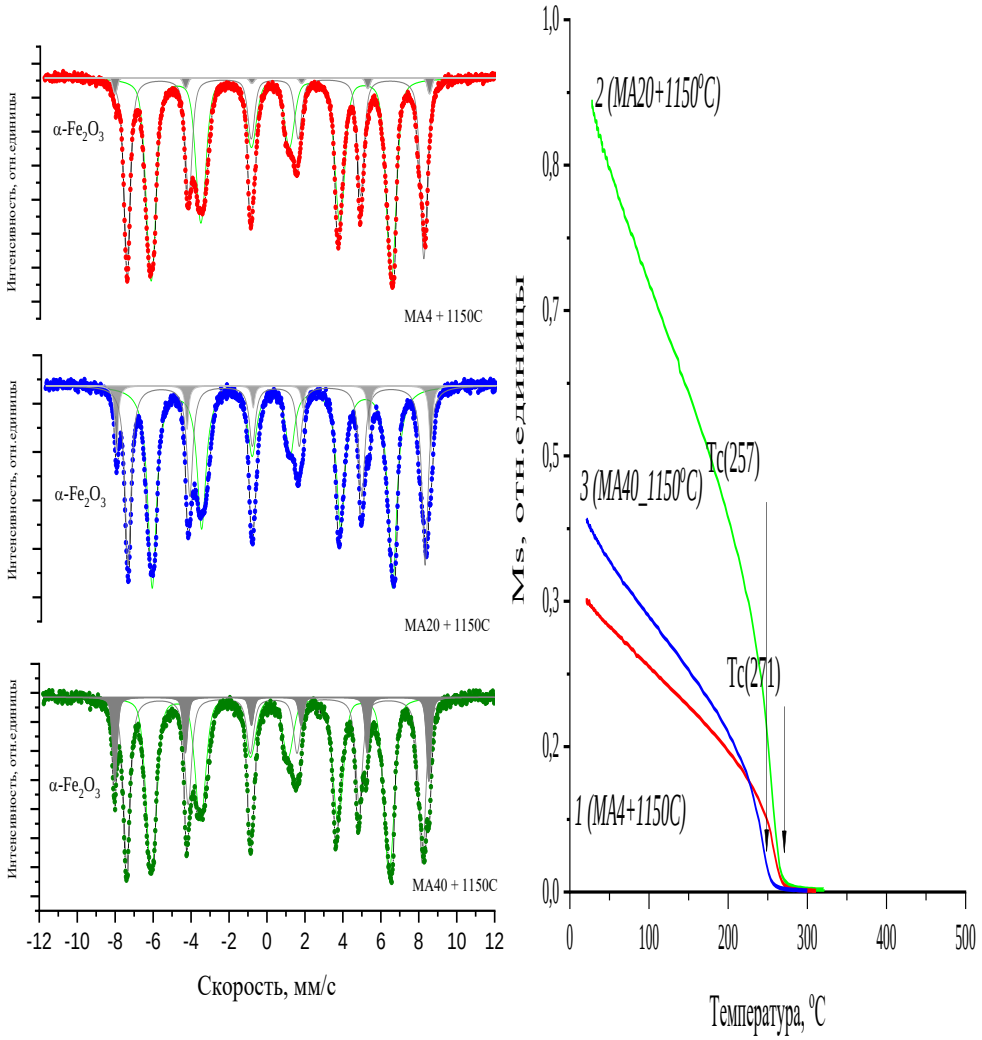


Рисунок 7 - Мессбауэровские спектры (слева) и температурные зависимости намагниченности отожженных образцов (справа)

Наличие примеси существенно влияет на магнитные свойства полученных частиц частиц. Объемная намагниченность насыщения для оксидов $Ms(Y_3Fe_5O_{12})$ = 28 emu/gr, $Ms(\alpha\text{-}Fe_2O_3)$ = 0,3 emu/g, $Ms(YFeO_3)$ = 0,4 emu/g может изменяться в зависимости от размера частиц, морфологии и дефектов. Температурные зависимости намагниченности Ms.(T) для частиц, образовавшихся в результате отжига показаны на рис. 7. Для всех образцов температура Кюри была ниже, чем у крупнокристаллического граната (Tc ~ 277oC) [6]. Немонотонная зависимость намагниченности для синтезированных частиц обусловлена присутствием примесной фазы, и магнитной структурой основной фазы, обусловленной катионным распределением,наличием дефектов.

Анализируя механизм формирования фазы граната в процессе механосинтеза авторы работы [34] используя расчет свободной энергии Гиббса для выявления термодинамики процесса показывают, что предпочтительный вариант последовательной реакции образования фазы граната осуществляется в присутствии $FeO+Y_2O_3$ в атмосфере кислорода. Обусловлено это тем, что в фазе вюстита FeO железо находится в двухвалентном состоянии. Ионы двухвалентного железа имеют ионный радиус меньше, чем ионы трехвалентного железа и, соответственно, имеют больший коэффициент диффузии. В смесях оксидов Y_2O_3 с оксидами Fe_2O_3 или Fe_3O_4 реакция образования граната происходит с меньшей скоростью и с образованием промежуточных состояний, в том числе смешанных оксидов.

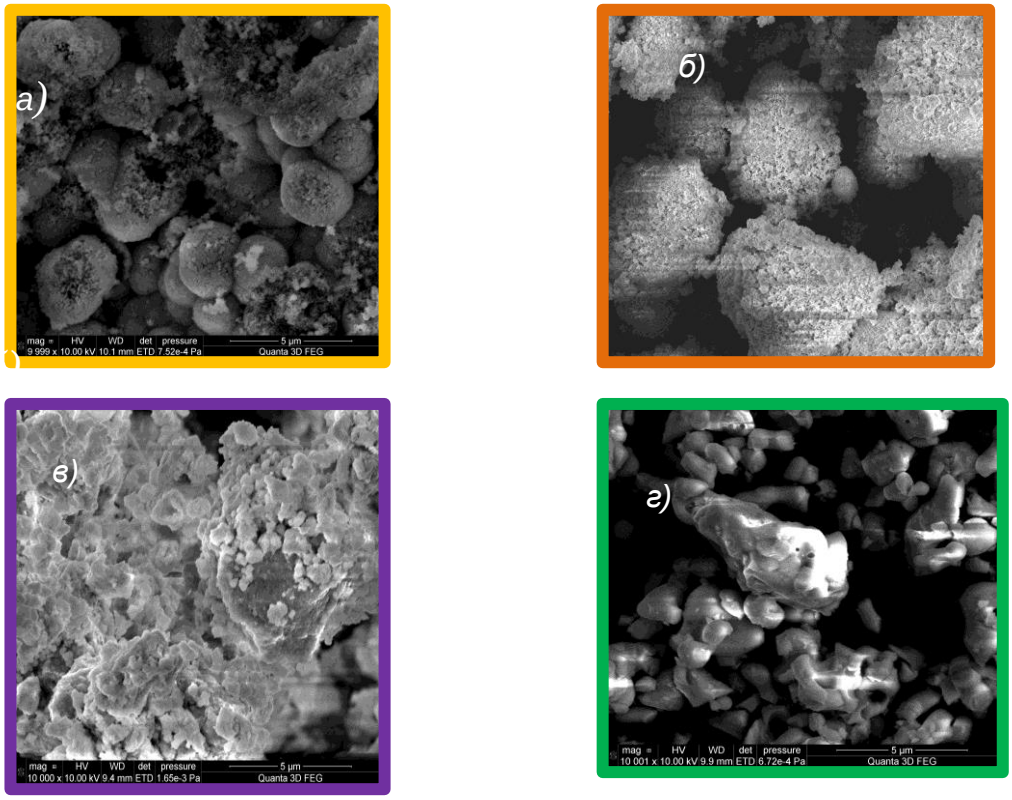


Рисунок 8 - СЭМ изображения этапов получения частиц железоиттриевого граната: Исходные частицы оксида иттрия(а) и железа (б); морфология механоактивированного прекурсора (в); частицы железоиттриевого граната (г).

В нашем эксперименте происходящее при больших временах механохимически индуцированное восстановление Fe_2O_3 в локальных областях с образованием оксидов, которые являются источниками Fe^{2+} ионов, а также измельчение частиц, с образованием контактных областей взаимодействия с кислородным обменом позволяет проходить реакции образования фазы граната. Однако, термодинамически легче образующаяся фаза $YFeO_3$ являющаяся стабильной на довольно больших временах активации препятствует образованию фазы граната. Фазовый состав, определяемый периодом активации на этапе формирования прекурсора влияет на формирование примеси при отжиге. Количество образующейся примесной фазы гематита после высокотемпературного отжига коррелирует с количеством оксидных дисперсных фаз железа. Кристаллизация этих фаз при отжиге обуславливает уход от стехиометрии фазы граната.

Однако, нельзя исключать формирование фазы гематита в результате фазового расслоения при охлаждении. В этом случае фазовое расслоение также может обуславливать формирование дефектов нестехиометрии, что соответственно влияет на магнитные характеристики ферритов (например, прямоугольность петли гистерезиса).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено комплексное исследование влияние предварительной механоактивации смесей оксидов железа и иттрия на формирование прекурсора для последующего высокотемпературного синтеза частиц со структурой граната. Показано, что при механоактивации смесей оксидов стехиометрической состава на гранат в выбранных условиях мехактивации приводит к формированию контактной поверхности между исходными оксидами, при которой высокотемпературный синтез железоиттриевого феррита-граната проходит без формирования промежуточных фаз.

Благодарности. Авторы благодарят н.с. Девяткину Е.Т. и Восмерикова С.В. за синтез образцов, к.ф.м.н. Жолудева С.И. за измерения на рентгеновском дифрактометре, н.с. Иваненко И.П. за измерения на сканирующем электронном микроскопе, к.ф.м.н. Тяпкина П.Ю. за мессбауэровские измерения, в.н.с. Маркова Г.П. за проведение магнитных измерений. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ Россия-Монголия № 19–52–44003. Работы выполнены при технической поддержке оборудования по Пограмме Развития Московского Университета и Сибирского отделения Академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaczmarek W.A., Application of Mechanochemistry in Ferrite Materials Technology / Kaczmarek W.A., Ninham B.W.- J. Phys. IY. (1977) Colloque, Suppl., C1-47.
2. Cruz I.F, Multifunctional ferrite nanoparticles: from current trends toward the future/ Cruz I.F, Freire C., Araujo J., Pereira C., - In Magnetic nanostructured materials (Elsevier) Chapter 3, 2018**,** 59-115.
3. Goldman A. Modern ferrite technology, Springer (2006), p 445.
4. Брусенцов Ю. А., Основы физики и технологии оксидных полупроводников. / Брусенцов Ю. А., Минаев А. М. - ТГТУ, 2002.
5. Третьяков Ю. Д. Физико-химические основы термической обработки ферритов / Ю. Д. Третьяков, Н. Н. Олейников, В.А. Граник. - Москва: МГУ.
6. Pardavi-Horvath M. Microwave applications of soft ferrites J. Magn. Magn. Mater. – 2000, V. 215-216, P. 171-183.
7. Jacob K.T. Nonstoichiometry, defects and thermodynamic properties of $YFeO_3$, YFe_2O_4 and $Y_3Fe_5O_{15}$ Solid State Ionics. – 2012, V. 224, P. 32-40.
8. Mallmann E.J.J, Yttrium Iron Garnet: Properties and Applications Review/ Sombra A.S.B, Goes J.C., Fechine P.B. - Solid State Phenomena 2013**,** V. 202, 65.
9. Coutinho P.V., Structural, vibrational and magnetic properties of the orthoferrite $LaFeO_3$ and $YFeO_3$: A comparative study / Coutinho P. V., Cunha F., Borrozo P. - Science of Sintering (2017), Vol. 49, pp 277–284.
10. Bao J., Magnetic nanoparticles^ material engineering and emerging applications in lithography and biomedicine/ Bao J., Wen T., Samia A.C - J. Materials Science (2016),51, 513.
11. Aono H.,./ Aono H., Hirazawa H., Naohara T., Maehara T.,- Mater. Res. Bull., (2005), 40, 1126.
12. Попков В.И. Формирование, строение и свойства нанокристаллического ортоферрита иттрия. Диссертация к.ф.м.н. С.Петербург, 2017.
13. Akhtar M.N., $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticulate garnet ferrites: comprehensive study on the synthesis and characterization fabricated by various routes / Akhtar M.N., Khan M.A., Ahmad M. -J. of Magnetizm and Magnetic materials. 2014, 368, 393.
14. Киселева Т. Ю., Механосинтез композитов на основе свмпэ и феррита магния/ Киселева Т. Ю., Григорьева Т. Ф., Девяткина Е.Т., Лазарева Е.В. - Химия в интересах устойчивого развития. 2019.
15. Barron J. F., YIG Films Through Synthesis by Means of the Polymeric Precursor Method: Correlation Between the Structural and Vibrational Properties with Magnetic Behavior/ J. F. Barr´on1 · H. Montiel1- J Supercond. Nov. Magn. (2017) 30: 2515–2522.
16. Mechanocomposites Precursors for Creating Materials with New Properties, Ed. by O. I. Lomovskii (Siberian Branch RAS, Novosibirsk, 2010) [in Russian].
17. Widatallah H.M., A structural and Mossbauer study of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering/ H.M. Widatallah, C. Johnson, S.H.Al-Harthi et al. - Hyperfine Interactions. 2008, V.183, N1-3, 259.
18. Zanatta S.C., Processing of gadolinium–iron garnet under non-equilibrium conditions / Zanatta S. C., Ivashita F. F., et al. - Hyperfine Interact (2013), 5288.
19. Sanchez-De Jesu´s F., Synthesis of $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) assisted by high-energy ball milling/ Sanchez-De Jesu´s F., Corte´s C.A.,et al.- Ceramics International 38 (2012) 5257–5263.

20. Threlfall T. Structural and thermodynamical explanations of Ostwald's rule. Org. process Res. Dev. 2003. V.7. p.1017-1027.

21. Perrot P. Iron–Oxygen–Yttrium / P. Perrot // TernaryAlloySyst. / ed. G. Effenberg, S. Ilyenko. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. – 2009. V.11D5. P.1–18.

22. Kitayama K., Phase equilibrium in the system Y–Fe–O at 1100_C/ Kitayama K., Sakaguchi M., et al. - Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 1933–1938.

23. Механокомпозиты - прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами /отв. ред. д.х.н. О.И. Ломовский. Новосибирск: Издательство СО РАН. (2010), 664 с.

24. Kiseleva,T.Yu., Mechanical synthesis for corundum ceramics/intermetallide nanocomposites/ Kiseleva, T. Yu. , Novakova, A. A., Grigor'eva, T. F. , Barinova, A. P., Vorsina, I. A - Advanced . Mater. (Rus) 6, 11–20 (2008).

25. Kiseleva T., Mossbauer spectroscopy study of $Fe@ZrO_2$ nanocomposites formation by MA SHS technology. /T. Kiseleva, A. Letsko, et al - Hyperfine interactions. 2015.

26. Talako T., Structure Peculiarities of Nanocomposite Powder $Fe40Al/Al_2O_3$ Produced by MASHS/ T. Talako, T. Grigorieva, P. Vitiaz, et al. .- Mater. Sci. Forum V. 534–536 (2007) pp. 1421-1424.

27. Kovaliova S., Mechanosynthesis of composites in chemically non-reacting and exothermically reacting systems for magnetic-abrasive media / Šepelák V., Grigoreva T., et al. - J. Mater. Sci. 2018. V. 53, Is. 19. P. 13560–13572.

28. Geller S., The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ / Geller S., Gilleo M.A. - J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 3. № 1–2. P. 30–36.

29. Pardavi-Horvath M. Microwave applications of soft ferrites / M. Pardavi-Horvath // J. Magn. Magn. Mater. - 2000. - V. 215-216. - P. 171-183.

30. Kodama K., Atomic-scale magnetic modelling of oxide nanoparticles/ Kodama K., Beerkowitz A.E. - Phys.rev.B, 1999, N9, 590, C.6321.

31. Bashkirov Sh.Sh., Magnetic structure of ferrites/ Bashkirov Sh.Sh., Liberman AV., Sinyavskiy V.- Kazan, 1978.

32. Sawatzky G.A., Recoiless fraction ratios for Fe^{57} in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet/ Sawatzky G.A., Van der Waude F., Morrish A.H.-Phys. Rev. 183 (1969) 383-386.

33. Noun W., Determination of Yttrium iron garnet superexchange parameters as a function of oxygen and cation stoichiometry / Noun W., Popova E. et al. -Phys. Rev. B. 81. 054411 (2010).

34. Piekarczyk W. Dissociation pressure and Gibbs energy of formation of $Y_3Fe_5O_{12}$ and $YFeO_3$. Mater. Res. Bull. – 1978. – V. 13. – № 10. – P. 1077–1083.

Глава 37 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ ЗАМЕДЛЕННОМУ РАЗРУШЕНИЮ СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ДЕТАЛЕЙ

[1]Мишин В.М., [2]Шиховцов А.А.
[1]*Северо-Кавказский федеральный университет, филиал*
г. Пятигорск, Россия
mishinvm@yandex.ru
[2]*Кубанский государственный технологический университет,*
г. Краснодар, Россия
alexey.shikhovtsov@mail.ru

Введение

Замедленное разрушение проявляется в существовании ярко выраженной временной зависимости прочности и может возникать на разных этапах металлургического передела металла. В частности, известно растрескивание стальных слитков из высокопрочных легированных. Нередки случаи образования холодных трещин в стальном прокате. Из практики эксплуатации стальных изделий, например, высокопрочных болтов, стальных труб и баллонов высокого давления, сварных швов, изделий из мартенситостареющих сталей и др.

Условия зарождения трещины в значительной степени определяются структурным и напряженным состоянием в зоне локального разрушения. Локальное разрушение является результатом достижения локальными напряжениями критического уровня - конструктивной прочности. С одной стороны величины локальных напряжений зависят от уровня внешней нагрузки, способа и скорости нагружения и геометрии концентраторов напряжений. С другой стороны уровень конструктивной прочности определяется структурным состоянием стали и охрупчивающим воздействием ряда внутренних факторов: наличием и распределением в стали остаточных внутренних микронапряжений, примесей и их сегрегаций, водорода и др.

Актуальной являлась разработка способов оценки сопротивления сталей замедленному разрушению, позволяющих по результатам испытаний стандартных образцов на замедленное разрушение прогнозировать пороговые нагрузки для стальных деталей с учетом их геометрии, концентраторов напряжений и системы внешних нагрузок.

1 МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКЛОННОСТИ СТАЛИ К ЗАМЕДЛЕННОМУ РАЗРУШЕНИЮ

1.1 Виды испытаний и используемые образцы

Испытания для определения сопротивления стали замедленному разрушению можно подразделить в зависимости от характера прилагаемых нагрузок на 1) скоростные, 2) с постоянным смещением или нагрузкой, 3) с подгружением [1-5]. Предрасположенность стали к замедленному разрушению при испытаниях с различной скоростью оценивается, как правило, на основе различия в характере зависимости напряжения разрушения от скорости нагружения. При увеличении скорости нагружения стали не склонной к замедленному разрушению номинальное разрушающее напряжение уменьшается, в то время как для стали, склонной к замедленному разрушению возрастает. Такого рода испытания заключаются в сравнении напряжения разрушения образцов, например, при двух скоростях нагружения, различающихся на два – три порядка. Если уменьшение скорости нагружения приводит к уменьшению номинального разрушающего напряжения, считают, что сталь склонна к замедленному разрушению. Скоростные испытания являются экспресс-испытаниями и носят качественный характер, позволяя установить склонность стали к замедленному разрушению в тех случаях, когда она носит ярко выраженный характер.

Целью испытаний с постоянной деформацией или постоянной нагрузкой является определение характеристики сопротивления стали замедленному разрушению – порогового напряжения. Испытания проводятся на воздухе в случае определения склонности высокопрочной стали к замедленному разрушению,

вызванному внутренними факторами: остаточными внутренними микронапряжениями и сегрегациями примесей. При определении сопротивления стали замедленному разрушению, вызванному водородом, испытания проводятся в водородсодержащих средах.

Различие в испытаниях с постоянными деформацией и нагрузкой заключается в процессе релаксации: при постоянной деформации напряжения релаксируются, что приводит к некоторому уменьшению нагрузки, которым, как правило, можно пренебречь. Сравнение результатов этих испытаний показало, что пороговое напряжение практически не изменяется при переходе от первых испытаний ко вторым в том случае, если при испытании с постоянной деформацией имеется достаточно большой запас упругой энергии.

Испытания с подгружением используются при оценке склонности к замедленному разрушению пластичных сталей, например, метастабильных аустенитных сталей [6]. При испытании с постоянной нагрузкой в результате релаксационных процессов наблюдается значительное падение первоначально приложенной нагрузки, поэтому производится подгружение до заданного уровня нагрузки, либо через равные промежутки времени, либо после падения нагрузки на заданную величину.

Исследования склонности стали к замедленному разрушению проводят с использованием образцов различных типов. Образцы можно разделить на три группы: гладкие, образцы с надрезом и образцы с исходной трещиной.

В зависимости от определяемой характеристики используются соответствующие образцы. Образцы первой группы используются, как правило, при скоростных испытаниях, для экспресс оценки склонности стали к замедленному разрушению. Образцы с надрезами используются для локализации процесса разрушения перед концентратором напряжений.

Образцы с трещинами используются для определения трещиностойкости стали как в инертных, так и в активных средах. Изучение трещиностойкости сплавов при воздействии активных рабочих сред является предметом исследований механики коррозионного разрушения и рассмотрено подробно в [7, 8]. Испытания в основном проводятся с использованием образцов, которые применяются при обычных испытаниях на кратковременную трещиностойкость. В результате длительных статических испытаний устанавливают, как правило, зависимость долговечности образцов с трещинами от коэффициента интенсивности напряжений в начальный момент испытаний. С помощью таких зависимостей определяют величину порогового коэффициента интенсивности напряжений $K_{П}$, K_{SCC} или K_{ISCC}, ниже которого субкритический рост трещины отсутствует, и образцы с исходными трещинами не разрушаются. Испытания по определению параметра K_{ISCC} стандартизированы и проводятся согласно ГОСТ 9.903-81.

Процессы, протекающие на разных стадиях замедленного разрушения, в зависимости от типа и остроты надреза, по-разному влияют на время до разрушения и пороговое напряжение, ниже которого не наблюдается замедленное разрушение. В частности, пороговое напряжение при замедленном разрушении гладких образцов связано с началом микродеформации в стали и характеризует величину сопротивления зарождению трещины. Замедленное разрушение при номинальных напряжениях ниже этого уровня возможно только при наличии надреза или трещины в образце. Пороговое напряжение при замедленном разрушении образцов с трещиной определяется процессом её распространения. Ниже этого уровня замедленное разрушение не происходит даже в образцах с исходной трещиной (рис. 1).

1.2 Методы регистрации зарождения трещины

Одним из высокочувствительных методов регистрации процессов микрорастрескивания является метод акустической эмиссии [9,10].

Сущность метода акустической эмиссии заключается в регистрации упругих волн в образце. Зарождение микроскопической трещины происходит скачкообразно и вызывает акустический сигнал с большой амплитудой. Это связано с характером

упругих волн, возникающих при появлении разрыва металла. Пластическая деформация, которая возникает в объемной области материала перед концентратором, инициирует ряд акустических сигналов.

При наложении сигналов от отдельных источников в деформируемом объеме получается результирующий сигнал который имеет длительность, большую чем длительность акустического сигнала, вызываемого появлением трещины. Таким образом, о зарождении трещины можно судить в случае появления акустических сигналов малой длительности и большой амплитуды [5]. Метод акустической эмиссии дает возможность с большой точностью установить момент зарождения микротрещины.

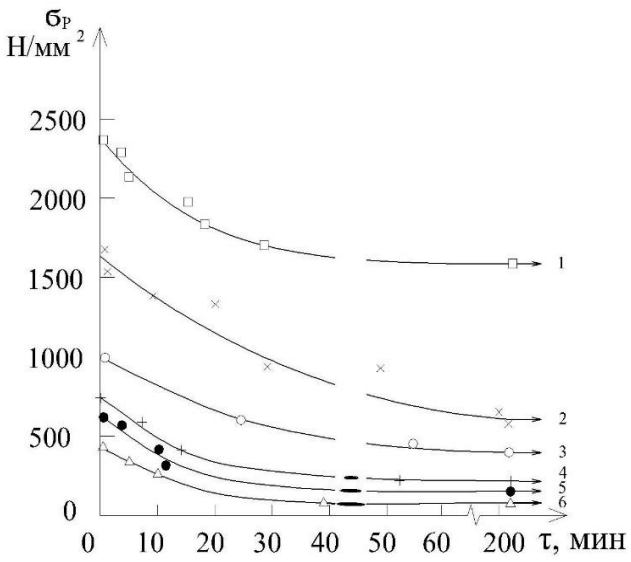


Рисунок 1 – Зависимости времени до разрушения от приложенного напряжения для гладких образцов (1), образцов с надрезом r = 1 мм (2), r = 0,25 мм (3), и трещиной длиной 2,5 мм (4), 3,5 мм (5) и 6 мм (6) [11]

Другим известным методом регистрации времени до зарождения трещины является механический метод, основанный на регистрации падения приложенной нагрузки в момент скачкообразного изменения жесткости образца вследствие образования трещины [5]. Высокая чувствительность тензометрических датчиков современных испытательных машин позволяет зарегистрировать появление микротрещин с эффективной длиной около 10 – 30 мкм.

Проведенное сравнение результатов регистрации времени до зарождения трещины двумя методами (указанными выше), позволило установить, что зарождение трещины и начало её распространения происходят почти одновременно, а моменты регистрации зарождения трещины первым и вторым способами практически совпадают.

Существуют и другие методы регистрации зарождения и распространения трещин при замедленном разрушении – измерение смещения, разности потенциалов, электросопротивления, фотоэмиссии [8,12].

1.3 Устройства для испытаний на замедленное разрушение

Первоначально, при разработке экспериментальных методов изучения явления замедленного разрушения, оценку сопротивления замедленному разрушению проводили на универсальных испытательных машинах, предназначенных для испытания гладких образцов. Однако применение универсальных испытательных машин, ввиду большой длительности испытаний и специфики процесса наводороживания, является нерентабельным. В связи с этим, были разработаны специализированные установки для испытаний на замедленное разрушение стальных образцов в атмосфере и в водородсодержащих средах.

В технической литературе имеются сведения об устройствах, применяемых в практических исследованиях склонности сталей к замедленному разрушению при охрупчивании "внутренним" и "внешним" (в процессе наводороживания) водородом. Испытания по схеме Трояно [14] предполагают выдержку под постоянной статической нагрузкой, создаваемой предварительно упруго сжатым кольцом, цилиндрического образца с кольцевым надрезом. Приспособления Трояно компактны, просты в изготовлении и надежны в работе.

Для изучения замедленного разрушения в водородсодержащей среде [13] предложен образец, представляющий собой С-образное кольцо. Нагружение образца

осуществляется винтом. Нагружение образца не одноосным растяжением, а изгибом, дает возможность обойтись при испытаниях без стандартных испытательных машин.

Ряд приспособлений, использованных в работе [14], предполагает оценку охрупчивающего воздействия «внутреннего», т.е. содержащегося в металле до начала испытаний, водорода. Однако представляется, что при незначительных дополнениях (ячейки для электролита, схемы для катодной поляризации) они могут быть использованы для оценки склонности сталей к замедленному разрушению в водородсодержащих средах. В частности проводились испытания на замедленное разрушение образцов, вырезанных из болтов в условиях наводороживания (рис. 2).

Для определения склонности к водородному охрупчиванию в результате различных технологических приемов (нанесение гальванических покрытий, очистка, удаление окисных пленок) проводят испытания на замедленное разрушение с использованием образцов в виде О-подобных колец.

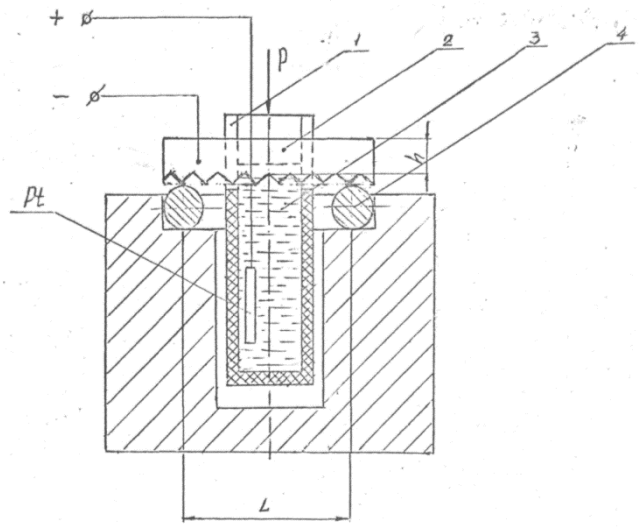


Рисунок 2 – Метод испытаний болтов на замедленное разрушение при насыщении водородом. 1 – ячейка; 2 – образец; 3 – насыщающая среда; 4 – опоры [9]

Необходимое напряжение прикладывается к исследуемому кольцу с помощью специального бруска определенной длины, вставляемого в кольцо по диаметру. Величины напряжений, прикладываемых к кольцу, определяют тензометрическими датчиками, а также аналитическим путем.

Для испытаний на замедленное разрушение балочных образцов с надрезами используется установка, в которой нагружение осуществляется с помощью консольного закрепления образца на рычаге, нагружаемом грузом. В этом случае, во-первых, требуется постоянный контроль за положением надреза относительно заделки, в результате чего проблематичной становится повторяемость результатов. Во-вторых, имитация рабочей среды предполагается лишь закапыванием активного раствора в надрез во время испытаний.

Иная схема нагружения образца с надрезом предлагается в [5]. Нагружение образца осуществляется постоянно действующим изгибающим моментом по схеме чистого изгиба. В этом случае величина изгибающего момента постоянна по всей длине образца. Действие рабочей среды имитируется электролитом, заливаемым в ячейку. Система регистрации податливости нагружающей системы позволяет следить за развитием трещины. Установка для испытаний на замедленное разрушение стандартных образцов с надрезами (ГОСТ.9454-78) разработана и изготовлена в ЦНИИчермет [5].

Кратковременные испытания на замедленное разрушение цилиндрических образцов из высокопрочных конструкционных сталей проводятся с применением стандартных разрывных или универсальных испытательных машин. Насыщение водородом в этом случае обычно ведется из раствора серной кислоты с добавкой стимулятора, наводороживания [5].

Для избежания ошибок, возможных из-за действия масштабного фактора, а также для исследования влияния реальных режимов механической и термомеханической обработок высокопрочных конструкционных сталей на их стойкость против коррозионного растрескивания в лабораторной практике, все чаще применяются образцы сравнительно больших размеров. Для испытаний таких образцов созданы установки ДП-40 и ДП-30 с разрывным усилием 40 и 30 тонн

соответственно. Схема испытаний аналогична реализуемой на стандартной разрывной машине – растяжение образца в ячейке.

При изучении субкритического роста трещины, инициируемого водородом, используются два подхода. Суть первого, наиболее распространенного и менее сложного в экспериментальном плане, заключается в измерении времени до разрушения образцов с трещинами (τ) при различных уровнях нагрузки, построении кривой замедленного разрушения в координатах: K_1 - τ (K_1 - начальное значение коэффициента интенсивности напряжений) и в определении порогового значения коэффициента интенсивности напряжений K_{ISCC}, ниже которого не наблюдается рост трещины в течение определенной временной базы испытаний [15]. Знание порогового коэффициента интенсивности напряжений позволяет решить вопрос о принципиальной возможности роста трещины при наличии определенных дефектов. Сущность второго подхода применительно к исследованию распространения трещины при воздействии водорода заключается в установлении зависимости скорости роста трещины $dl/d\tau$ от механической компоненты движущей силы, характеризуемой коэффициентом интенсивности напряжений K_1 [7,8].

2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ЛОКАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЗОНЕ ЗАРОЖДЕНИЯ ТРЕЩИНЫ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В настоящее время отсутствуют методы, позволяющие по результатам испытаний образцов на замедленное разрушение прогнозировать пороговые нагрузки для стальных изделий [20].

Дальнейший прогресс в изучении закономерностей замедленного разрушения может быть достигнут на основе изучения условий замедленного разрушения как локального процесса, зависящего от внутренних и внешних факторов. Для этого необходимо создание управляемых и контролируемых условий зарождения трещины по механизму замедленного разрушения. Управляемость этих условий может быть достигнута применением концентраторов напряжений различных геометрий, а контролируемость применением метода математического моделирования напряженно-деформированного состояния в зоне зарождения трещины – метода конечных элементов [20].

Полагали, что использование образцов с концентраторами напряжений дает ряд преимуществ, одним из которых является уменьшение разброса разрушающих напряжений, что связано с локализацией максимальных растягивающих напряжений. Контролируемость напряженного состояния перед надрезом дает возможность определения максимальных локальных растягивающих напряжений в зоне зарождения трещины методами механики разрушения [21-23]. Использование образцов с надрезом позволит перейти от качественных сравнительных оценок к определению количественных характеристик замедленного разрушения, которые отражают склонность к замедленному разрушению непосредственно стали (а не образца из этой стали) и независящих от геометрии образца, надреза и способа приложения нагрузок. Для определения максимальных локальных растягивающих напряжений в зоне зарождения трещины при замедленном хрупком разрушении стальных образцов с надрезом использовали метод конечных элементов.

2.1 Построение сетки конечных элементов, моделирующей стандартный образец с концентратором напряжений

Для оценки напряженно-деформированного состояния в области зарождения трещины при замедленном хрупком разрушении стали был применен программный комплекс реализующий расчет методом конечных элементов [24].

Метод конечных элементов (МКЭ) – современный и широко распространенный метод расчета деталей на прочность при динамических и статических нагрузках. Расчет осуществляется с помощью современной компьютерной техники. Суть МКЭ заключается в разбиении конструкции на множество элементов простой геометрической формы, которые соединены между собой узловыми точками.

Моделировали напряженно-деформированное состояние образцов с надрезами различных геометрий при трехточечном изгибе при различных нагрузках методом конечных элементов [24].

В частности, моделировали напряженно-деформированное состояние образцов типа Шарпи размерами 40x10x10 с острым надрезом глубиной 2 мм., углом раскрытия 45^0 и радиусом закругления 0.25 мм.

Все элементы в целом, представляют из себя законченную решетку, которая имеет форму сходную с общей формой объекта (рис. 3). По равновесию сил в общих точках или узлах решетки судят о распределении напряжения, по перемещению узлов – распределение деформаций. Каждому из этих элементов соответствуют точные решения уравнений, описывающие напряженно-деформированные состояния в них. Из этих решений составляются уравнения, описывающие напряженно-деформированное состояние (НДС) всей детали [25].

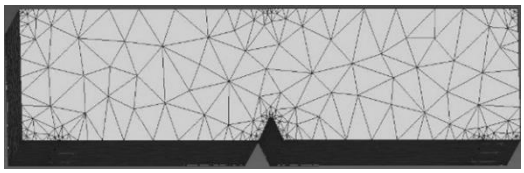


Рисунок 3 – Схема разбиения модели образца на фрагменты

При разбиении образца на конечные элементы имеется возможность произвольно располагать узлы сетки элементов и сгущать их в необходимой степени в областях наибольшей концентрации напряжений (рис. 4, 5) [25].

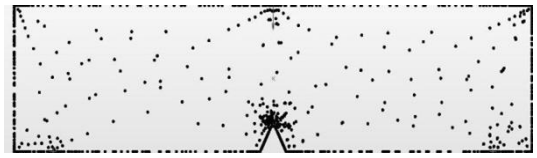


Рисунок 4 – Графический образ узлов сетки конечных элементов

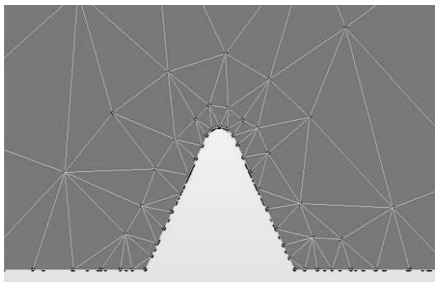


Рисунок 5 – Сетка конечных элементов вблизи концентратора напряжений

Такой подход дает возможность повысить точность определения напряженно-деформированного состо-яния в месте локального разрушения. Главной особенностью МКЭ является возможность вычисления матрицы жесткости двух- и трехмерных элементов.

На рисунке 6 представлена сетка конечных элементов перед вершиной концентратора напряжений, сгенерированная таким образом, что плотность элементов возрастает в местах наибольших градиентов напряжений и деформаций.

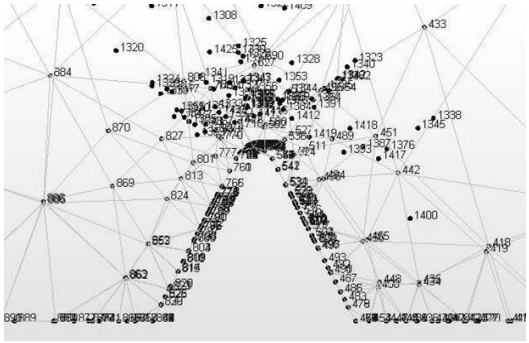


Рисунок 6 – Сгущение сетки конечных элементов в зоне локального разрушения (узлы сетки пронумерованы)

2.2 Моделирование напряженно-деформированного состояния стандартного образца с концентратором напряжений при испытаниях на замедленное разрушение методом конечных элементов

При расчете методом конечных элементов тело представляется как идентичная детали, абстрактная математическая модель в виде каркаса, состоящего из элементов прямоугольной или треугольной формы. В совокупности элементы образуют целостную решетку, по форме соответствующую внешней форме моделируемого образца. Распределение векторов и величин напряжений в теле рассчитывается исходя из рассмотрения равновесий сил в общих узлах и точках конечно-элементной сетки, а распределение деформаций определяется на основе анализа перемещений узлов.

Непосредственный переход к расчетной схеме из соображений механики позволяет естественно формулировать граничные условия и произвольно размещать узлы сетки конечных элементов, сгущая ее в местах, где ожидается наибольшая концентрация напряжений. Используемая модель позволяла рассчитывать напряжения, в том числе и в пластической зоне у вершины концентратора (надреза), учитывая при этом эффект упрочнения. Область сетки конечных элементов образца вблизи надреза, являющегося концентратором напряжений, представлена на рисунке 5.

Испытания на замедленное разрушение проводили сосредоточенным изгибом образцов с надрезом по методике [24]. Необходимые для расчета локальных растягивающих напряжений методом конечных элементов предел текучести и коэффициент упрочнения определяли по результатам на растяжение образцов МРГ-3 диаметром 3,4 мм. Образцы МРГ-3 проходили термообработку в вакуумированных кварцевых ампулах вместе с образцами типа Шарпи.

Расчет напряженно-деформированного состояния образца типа Шарпи с острым надрезом (угол раскрытия 45^0, радиус закругления в вершине 0,25 мм) методом конечных элементов проводился с помощью программного комплекса реализующего метод конечных элементов [26].

В местах наибольших градиентов напряжений и деформаций сетку конечных элементов сгущали. Путем моделирования определяли локальные напряжения в зоне зарождения трещины для различных приложенных нагрузок. Приложенные нагрузки устанавливали экспериментально по результатам испытаний на замедленное разрушение. В результате расчета была получена трехмерная цветная модель образца в виде карты напряжений (рис. 7) и карты деформаций (рис. 8).

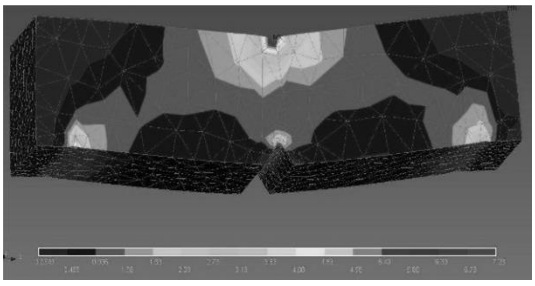


Рисунок 7 – Трехмерное изображение образца в виде карты напряжений, полученное программным комплексом реализующим МКЭ

В качестве примера на рисунке 9 представлено распределение деформаций в вершине концентратора напряжений при нагружении образца сосредоточенным изгибом.

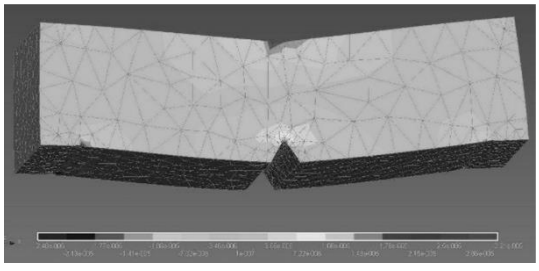


Рисунок 8 – Трехмерное изображение образца в виде карты деформаций, полученное программным комплексом реализующим МКЭ

На рисунке 9 отчетливо видно место локализации деформаций в вершине концентратора напряжений.

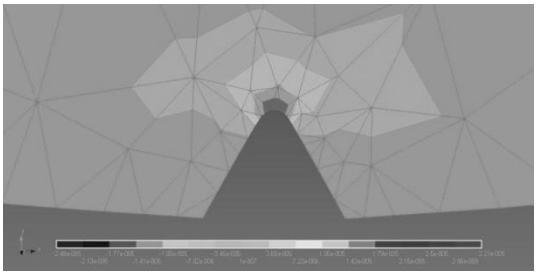
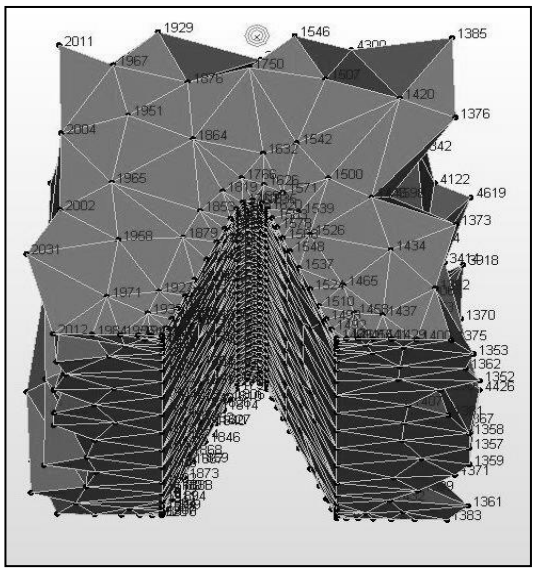


Рисунок 9 – Карта деформаций перед надрезом стандартного ударного образца (тип Шарпи)

Компьютерная модель зоны локального разрушения перед надрезом образца типа Шарпи в виде сетки конечных элементов представлена на рисунке 10. Применение МКЭ позволяет контролировать напряженно-деформированное состояние для случая любых заданных нагрузок. Подобные распределения напряжений могут быть получены для любых значений приложенной сосредоточенной нагрузки [27]. Входные характеристики программы следующие: модуль Юнга, предел текучести, показатель и коэффициент упрочнения. Последнее определяется по результатам испытаний на растяжение образцов без надреза МРГ-3. Создавали модель образца размерами 10x10x55 с надрезом глубиной 2,00 мм, углом раскрытия 45° и радиусом закругления 0,25 мм, нагружали сосредоточенным изгибом.



.

Рисунок 10 – Компьютерная модель зоны локального разрушения перед надрезом образца типа Шарпи в виде сетки конечных элементов

По результатам расчетов с помощью МКЭ определяли напряженно-деформированное состояние всех узлов сетки квадратичных элементов в вершине концентратора напряжений для дискретных нагрузок (шаг 200 кг) до и после появления пластической зоны перед надрезом вплоть до состояния общей текучести образца.

Используя эти данные, строили зависимость растягивающего напряжения σ_{11} от расстояния до поверхности надреза вдоль оси симметрии образца. На рисунке 11 представлено изменение растягивающего напряжения в зависимости от расстояния до поверхности надреза при шаговом изменении приложенной нагрузки. Каждая из кривых является результатом расчета локальных растягивающих напряжений для соответствующей приложенной нагрузки. Видно, что увеличение приложенной нагрузки с шагом 200 кг приводит к общему повышению локальных напряжений и смещению максимального локального растягивающего напряжения вглубь образца. Смещение максимального локального растягивающего напряжения от вершины концентратора напряжений связано со стеснением деформации в пластической зоне.

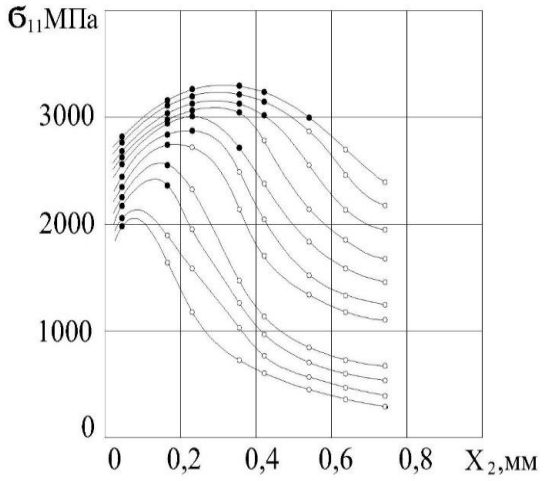


Рисунок 11 – Зависимости растягивающего напряжения σ_{11} от расстояния до вершины надреза стандартного образца тип IV (Шарпи) при шаговом увеличении нагрузки (шаг 200 кг). Сталь 18Х2Н4ВА

Таким образом, для любой заданной нагрузки можно определить максимальное локальное напряжение (σ_{11max}) до и после образования пластически деформированной зоны перед концентратором напряжений.

До появления пластической зоны перед надрезом максимальные растягивающие напряжения достигаются на поверхности вершины надреза. После достижения нагрузки соответствующей пределу текучести вблизи поверхности вершины надреза повышение нагрузки приводит к образованию пластической зоны. Дальнейшее увеличение нагрузки ведет к развитию пластической зоны в вершине надреза. В пластической зоне возникают условия создания трехосного напряженного состояния – трехосного растяжения. Это приводит к стеснению деформации в пластической зоне. Координата местонахождения максимального локального растягивающего напряжения в результате увеличения приложенной нагрузки смещается вглубь образца. Зарождение трещины по механизму замедленного разрушения происходит в месте нахождения максимального локального растягивающего напряжения. Поэтому представляет интерес определение его величины для различных приложенных нагрузок. На рисунке 11 показано смещение местоположения максимального локального растягивающего напряжения вглубь образца, определенное методом конечных элементов для шагового увеличения нагрузки. Известна характеристика стеснения деформации перед концентраторами напряжений после появления пластической зоны – перенапряжение, определяемое как отношение максимального локального растягивающего напряжения к пределу текучести (σ_{11max}/σ_T) [28]. Была построена зависимость перенапряжения в зоне зарождения трещины от отношения номинального напряжения к пределу текучести для стандартного образца Шарпи (рис. 12).

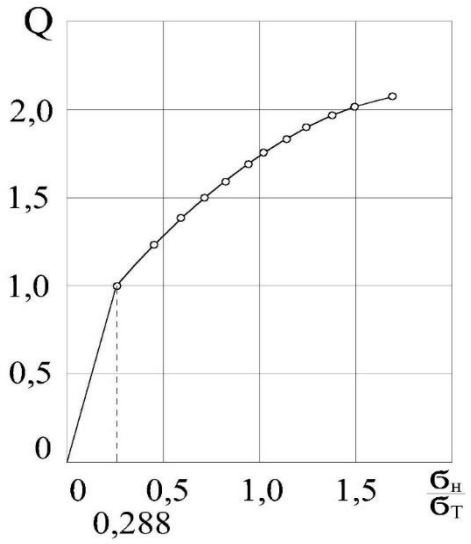


Рисунок 12 – Зависимость перенапряжения в зоне зарождения трещины от отношения номинального напряжения к пределу текучести для стандартного образца Шарпи

Данная кривая характеризует связь макрохарактеристики – номинальное напряжение с локальной характеристикой – максимальное локальное растягивающее напряжение для образца типа Шарпи. В результате нормирования на предел текучести по оси ординат – σ_{11max} и по оси абсцисс – σ_H зависимость перенапряжения от σ_H/σ_T является характерной для образца типа Шарпи и не зависит от предела текучести стали. С помощью этой зависимости, зная номинальное напряжение (определенное методами сопромата) и являющееся условной макрохарактеристикой можно определить локальную характеристику σ_{11max}.

Таким образом, существует возможность определить максимальное локальное растягивающее напряжение в зоне зарождения трещины перед вершиной концентратора напряжений для любых значений приложенных нагрузок по результатам испытаний образцов на замедленное разрушение [28,29].

2.3 Материалы и методика испытания стальных образцов на замедленное хрупкое разрушение

На первых этапах изучения явления замедленного хрупкого разрушения склонность к нему высокопрочных сталей оценивали по времени до разрушения при фиксированной величине приложенной нагрузки, и величине номинального (т.е. без

учета влияния надреза) порогового напряжения. Такого рода оценки носили сравнительный характер и давали возможность установления состояний стали с повышенным сопротивлением замедленному разрушению. Однако при таком подходе не представлялось возможным определять сопротивление собственно стали замедленному разрушению. Величины пороговых номинальных напряжений зависели от форм концентраторов напряжений и образцов, а также способа нагружения.

Исследуемые материалы. Использовали серийные и модельные стали – табл. 1.

Таблица 1 – Исследуемые стали

№	Марка	Применяемые термообработки	Механические и др. характеристики
1	18Х2Н4ВА	950 °С, 35 мин., закалка в воде, выдержка на воздухе 30 мин., 50 ч. и 100 ч.	$б_{0,2}$=800 МПа, $б_в$ = 1050 МПа
		1000 °С, 20 мин., закалка в воде. Выдержка на воздухе; отпуск при 100 °С, 2 ч.	
2	40Х	Образцы вырезались непосредственно из полномерных болтов М24	$б_{0,2}$ = 1010Мпа, $б_в$ = 1200МПа
3	20С2ГЗН2ХФ	1100 °С, 1 ч., масло +100 °С, 1 ч., в-х; 1150 °С, 1 ч., масло +100 °С, 1 ч., в-х; 1200 °С, 1,5 ч., масло +100 °С, 1 ч., в-х; 1250 °С, 1 ч., масло +100 °С, 1 ч., в-х;	Зерно: 15 мкм; Зерно: 28 мкм; Зерно: 45 мкм; Зерно: 60 мкм;

В связи с поставленными в работе задачами, основными условиями в процессе выбора методики исследования [24, 44-47] были:

1) возможность определять напряженное состояние в области зарождения трещины при ЗХР;

2) возможность регистрировать момент зарождения трещины и определять время до ее зарождения.

Испытания на ЗХР заключаются в нагружении образцов с надрезом чистым или сосредоточенным изгибом и последующей выдержке при фиксированной нагрузке до разрушения [24]. В виду большой длительности, проводить испытания на замедленное хрупкое разрушение на универсальных испытательных машинах очень дорого. Для длительных испытаний с наводороживанием образцов была использована специальная установка [5]. Испытательная установка позволяет одновременно проводить испытания сосредоточенным изгибом шести образцов при одновременном их наводороживании (или без него). Момент зарождения трещины регистрировался методом акустической эмиссии. По результатам испытаний строятся зависимости времени до зарождения трещины от уровня напряжений. Каждая точка на кривой ЗХР соответствует разрушению одного образца. Использовали стандартные образцы тип IV (Шарпи) из различных сталей, содержащих мартенсит (18Х2Н4ВА, 20С2ГЗН2ХФ и др.).

Механические испытания на активное и замедленное разрушение проводили на универсальной испытательной машине «Инстрон», а так же на специальной установке для длительных испытаний на замедленное разрушение (в ЦНИИчермет им. И.П. Бардина).

Использовали различные способы нагружения: одноосное растяжение, сосредоточенный и чистый изгиб. Предел прочности и условный предел текучести определяли по испытаниям на растяжение образцов без концентратора напряжений МРГ-3. Испытания на растяжение и изгиб образцов с надрезом проводили в интервале температур от -196 до +20°С.

При испытаниях образцов с надрезом трехточечным изгибом скорость нагружения изменяли от 0,01 до 10 см/мин скорости движения траверсы испытательной машины.

При испытаниях на замедленное разрушение нагружали образцы до заданных уровней напряжений и выдерживали под нагрузкой до разрушения. Регистрировали зависимость: нагрузка – время.

Номинальное напряжение (без учета концентрации напряжений перед надрезом) определяли по формулам:

$$\sigma_H = \frac{3PL}{2B(H-a)^2} \quad , \tag{2.1}$$

для сосредоточенного изгиба и

$$\sigma_H = \frac{3PL}{4B(H-a)^2} \quad , \tag{2.2}$$

в случае чистого изгиба, где P – нагрузка; L – расстояние между нижними опорами; B – толщина образца; a – глубина надреза; H – высота образца.

Зарождение трещины регистрировали методом акустической эмиссии. Метод акустической эмиссии позволил с высокой точностью установить время до образования трещины [9, 10, 30].

При испытаниях на ЗХР на установке, изготовленной в ЦНИИчермет, экспериментально устанавливали момент зарождения трещины [5] (рис. 13 и рис. 14).

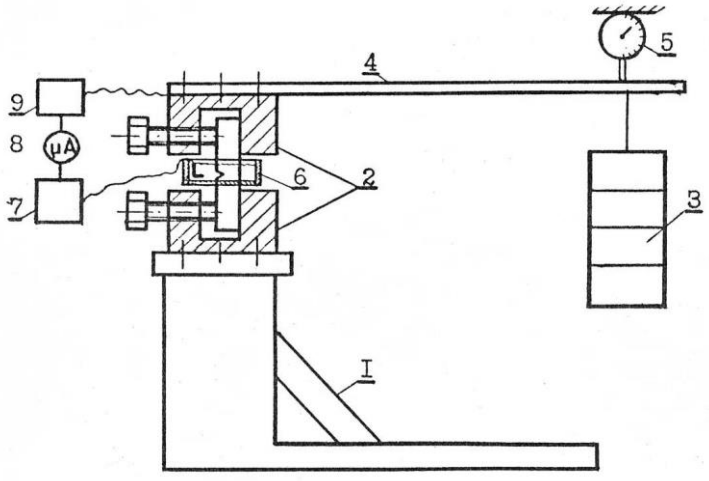


Рисунок 13 – Установка для испытания материалов под одновременным воздействием механических напряжений и водорода. 1 – станина, 2 – захваты, 3 – груз, 4 – штанга, 5 – датчик деформации, 6 – ячейка, 7, 9 – батарея, 8 – амперметр [5]

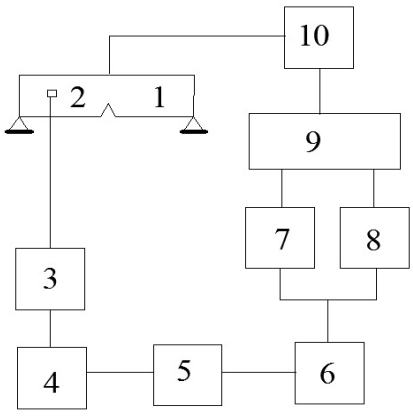


Рисунок 14 – Схема регистрации момента зарождения трещины методом акустической эмиссии при испытаниях на замедленное разрушение [5]

Устанавливали пьезопреобра-зователь 2 на образец 1 (рис. 14), соединенный с предварительным усилителем 3 (коэффициент усиления 40 дб). Включали полосовой фильтр 4, предназначенный для селекции сигналов в полосе 200 кГц – 2мГц. Усиление сигнала осуществлялось с помощью усилителя 5, имеющего изменяемый коэффициент усиления 0 – 60 дб. Влияние шумов аппаратуры и помех исключало пороговое устройство 6. Порог регулировался в диапазоне 10 мВ – 2,4 В.

На блоки измерения параметров акустического сигнала (суммарной акустической эмиссии и амплитуды сигнала) 7 и 8 поступал выходной сигнал порогового устройства, затем на самописце 9 типа Н 327/5 сигналы регистрировались. Кроме того, на самописец 9, выводилась информация о величине, приложенной к образцу испытательной установкой или машиной «Instron» – 10, нагрузки. Приемный преобразователь устанавливался на боковую поверхность образца. Перед установкой на образец, поверхность пьезо-преобразователя покрывали слоем масла с целью

обеспечения надежного контакта. В процессе испытаний на самописце записывались значения амплитуды, суммарной акустической эмиссии, и приложенной к образцу нагрузки. Появление трещины сопровождает акустический сигнал малой длительности и большой амплитуды. Это связано с характером, возникающих при образовании новой области разрыва материала, упругих волн. Возникающая в объеме материала перед трещиной пластическая деформация, влечет за собой возникновение ряда источников акустических сигналов.

При наложении сигналов от отдельных источников в деформируемом объеме получается результирующий сигнал имеющий длительность, превышающую длительность отдельных акустических сигналов, генерируемых скачком трещины.

Таким образом, о зарождении трещины свидетельствует возникновение акустических сигналов большой амплитуды (около 3В) и малой продолжительности (2,5 – 10 имп/с).

По результатам испытаний образцов с надрезом на замедленное разрушение строили кривые замедленного разрушения в координатах: номинальное напряжение – время до зарождения трещины. Каждая экспериментальная точка этой кривой является результатом испытаний одного образца. Неоднородное структурное состояние стали после закалки приводит к разбросу результатов, значительно превышающему приборную погрешность испытаний. Поэтому для экспериментальных точек размах приборной погрешности не показан.

2.4 Разработка методики определения сопротивления замедленному разрушению стальных деталей с концентраторами напряжений

Замедленное хрупкое разрушение (ЗХР) стальных изделий высокой прочности с концентраторами напряжений один из наиболее опасных видов хрупкого разрушения. Это связано с тем, что разрушение происходит под действием длительных статических нагрузок при номинальных напряжениях ниже предела текучести и имеет внезапный характер [31-33]. Ранее было установлено, что этот вид разрушения преимущественно реализуется в высокопрочных сталях содержащих мартенсит [34-36]. В связи с этим в ЦНИИчермет (г. Москва) и в СКФУ (г. Пятигорск) в течение ряда лет проводились исследования этого опасного вида хрупкого разрушения [24].

Целью раздела работы являлась разработка методики оценки системы допустимых (пороговых) нагрузок на стальные детали различных форм с концентраторами напряжений при замедленном разрушении.

Пороговое локальное растягивающее напряжение как физико-механическая характеристика замедленного хрупкого разрушения может быть использована для оценки пороговой прочности стальных деталей с концентраторами напряжений, в том числе, и в водородсодержащих средах.

На первом этапе, с помощью выше изложенной методики по испытанию стандартных образцов на замедленное разрушение, определяют характеристику сопротивления стали в данном структурном состоянии замедленному разрушению – пороговое локальное растягивающее напряжение.

На втором этапе, с помощью метода конечных элементов, проводится расчет напряженно-деформированного состояния детали при шаговом изменении системы приложенных нагрузок. Это дает возможность определить максимальные локальные напряжения в местах концентрации напряжений (и место, где они локализованы) для любой системы нагрузок приложенных к детали (рис. 15).

На третьем этапе, для порогового максимального локального растягивающего напряжения, определенного из испытаний на ЗХР образцов и проведенного расчета с помощью МКЭ, определяют соответствующую ему пороговую систему приложенных нагрузок для изучаемой детали.

Таким образом, предлагается методика оценки склонности стальных деталей к замедленному разрушению, состоящая из следующих этапов [29].

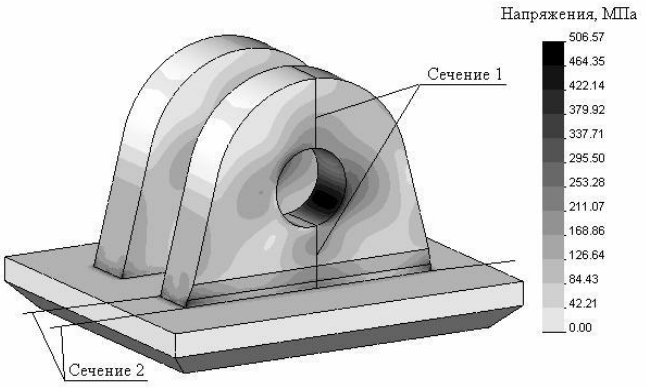


Рисунок 15 – Пример графического представления результатов расчета напряжений в детали «проушина» с помощью МКЭ

1. Испытания на замедленное разрушение образцов с надрезом и определение с помощью метода конечных элементов порогового локального напряжения – характеристики сопротивления стали замедленному хрупкому разрушению.

2. Расчет напряженно-деформированного состояния детали с помощью МКЭ при пошаговом изменении системы нагрузок.

3. Определение пороговой системы нагрузок для детали, соответствующей достижению в зоне зарождения трещины порогового локального напряжения.

Представленная методика позволяет определять пороговые системы нагрузок для деталей как для случая замедленного хрупкого разрушения, возникающего под действием остаточных внутренних микронапряжений, так и для замедленного хрупкого разрушения, вызванного воздействием водорода, насыщающего деталь в процессе эксплуатации [24].

Заключение

1. Применение образцов с надрезами позволило контролировать место зарождения трещины по механизму замедленного разрушения. Использование метода конечных элементов дало возможность расчетом определять максимальные локальные растягивающие напряжения в зоне локального замедленного разрушения для различных уровней приложенных нагрузок по результатам испытаний на замедленное разрушение стальных образцов.

2. Разработана методика, позволяющая по результатам испытаний образцов с концентраторами напряжений с помощью метода конечных элементов определять характеристику сопротивления стали замедленному хрупкому разрушению – пороговое локальное растягивающее напряжение, ниже уровня которого, замедленное разрушение не происходит.

3. Показана возможность определения системы пороговых нагрузок приложенных к детали сложной формы при реализации замедленного разрушения, вызванного остаточными внутренними микронапряжениями или водородом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шураков С.С. Зависимость прочности закаленной стали от времени действия нагрузки / С.С. Шураков. – Л.: Судпромгиз, 1957. – 108 с.

2. Саррак В.И. Влияние режима термической обработки на сопротивление хрупкому разрушению закаленной стали с различным содержанием примесей / В.И. Саррак, Д.А. Литвиненко, Г.А. Филиппов // Термическое и термомеханическое упрочнение металлов. – Москва, 1978. – С. 127-129.

3. Мишин В.М. Определение склонности стали к замедленному разрушению в водородсодержащей среде / В.М. Мишин, А.Г. Береснев // Повышение эффективности поисков, разведки и освоения нефтяных месторождений: сб. науч. тр. – Ставрополь, 1986. – С. 111-113.

4. Панасюк В.В. Методы оценки водородной хрупкости конструкционных материалов / В.В. Панасюк, С.Е. Ковчик, Г.И. Смородa // ФХММ. – 1979. – Т.15. – №.3. – С. 5-17.

5. Мишин В.М. Способ определения склонности к замедленному разрушению стали при одновременном действии водорода и механических напряжений / В.М. Мишин, А.Г. Береснев, В.И. Саррак // Заводская лаборатория. – 1986. – №8. – С. 69-71.

6. Саррак В.И. Явление замедленного разрушения в хромомарганцевой стали с метастабильным аустенитом / В.И. Саррак, С.О. Суворова, Е.Н. Артемова // Докл. АН СССР. – 1986. – №5 – С.1371-1374.

7. Романив О.Н. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов / О.Н. Романив Г.Н. Никифорчин. – М.: Металлургия, 1986. – 294 с.

8. Романив О.Н. Вязкость разрушения конструкционных сталей / О.Н. Романив. – М.: Металлургия, 1979. – 176 с.

9. Грешников В.А. Акустическая эмиссия. Применение для испытаний материалов и изделий / В.А. Грешников, Ю.Б. Дробот. – М.: Стандарты, 1976. – С. 132 - 143.

10. Сорокин В.Л. Использование акустической эмиссии для определения скачков трещины в процессе испытаний образцов из стали марок 09Г2ФБ и 18ХНВА / В.Л. Сорокин, В.Ф. Змитрук, Г.В. Щербединский, В. С. Урусов, В.И. Саррак // Заводская лаборатория. – 1982. – №1. – С. 76-78.

11. Саррак В.И. О механизме замедленного роста трещины при задержанном разрушении закаленной стали / В.И. Саррак, Г. А. Филиппов // ФММ. – 1975. – Т. 40. – № 6. – С. 126.

12. Мешков Ю.Я. Разрушение деформированной стали / Ю.Я. Мешков, Т.Н. Сердитова. – Киев: Наукова думка, 1989. – 160 с.

13. Takao A. Macroscopic and microscopic processes in the delayed fracture crack growth of high strength steels / A. Takao, K. Masao, A. Toru // Trans. Nat. Res. Inst. Met. – 1982. – V.24. – № 1. – P. 1-9.

14. Jonson H.H. Hydrogen crack initiation and delayed failure in steel / H. H. Jonson, I.J. Morlet, A.R. Troiano // Trans. Met. Soc. AIME. – 1958. – V. 212. – № 2. – P. 528-536.

15. Ботвина Л.Р. Кинетика разрушения конструкционных материалов / Л. Р. Ботвина. – М.: Наука, 1989. – 230 с.

16. Морозов Е.М. Метод конечных элементов в механике разрушения / Е.М. Морозов, Г.П. Никишков. – М.: Наука, 1980. – 254 с.

17. Нотт Д.Ф. Основы механики разрушения / Д.Ф. Нотт / Пер. с англ. /. – М.: Металлургия, 1978. – 256 с.

18. Сагдеева Ю.А. Введение в метод конечных элементов / Ю.А. Сагдеева, С.П. Копысов, А.К. Новиков. – Ижевск: Удмуртский университет, 2011. – 44с.

19. Агапов В.П. Метод конечных элементов в статике, динамике и устойчивости конструкций / В.П. Агапов. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2004. – 248с.

20. Шиховцов А.А. Влияние внутренних и внешних факторов на замедленное хрупкое разрушение стали / А.А. Шиховцов // Фундаментальные исследования. – 2013. – №11. – Ч.9. – С. 241-250.

21. Мишин В.М. Критическое локальное растягивающее напряжение как критерий задержанного хрупкого разрушения / В.М. Мишин, В.И. Саррак // Проблемы прочности. – 1985. – №3. – С. 43-46.

22. Хеллан К. Введение в механику разрушения / К. Хеллан / Пер. с англ. /. – М.: Мир, 1988. – 364 с.

23. А.с. 1337718, Способ определения механических свойств образцов материалов / В.И. Саррак, В.М. Мишин (СССР). – опубл. 15.09.87, Бюл. № 34. – 2 с.

24. Шиховцов А.А. Методика определения сопротивления замедленному разрушению стальных деталей с концентраторами напряжений / А.А. Шиховцов, В.М. Мишин // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – №3. – С. 43-48.

25. Шиховцов А.А. Оценка факторов, влияющих на микромеханизм замедленного разрушения стали с помощью метода конечных элементов / А.А. Шиховцов В.М. Мишин // Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18. – Вып.3. – С.1913-1915.

26. Шиховцов А.А. Компьютерное моделирование порогового напряженно-деформированного состояния в нанообласти замедленного разрушения стали / А.А. Шиховцов, В.М. Мишин // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – №3. – С. 100.

27. Шиховцов А.А. Компьютерное моделирование локального замедленного разрушения / А.А. Шиховцов, В.М. Мишин // V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»: сборник мат. – М.: ИМЕТ, 2013. – С. 906-909.

28. Шиховцов А.А. Расчет зависимости перенапряжения в зоне зарождения трещины в образцах с различными концентраторами напряжений с помощью метода конечных элементов / А.А. Шиховцов, В.М. Мишин // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – №3. – С. 73-74.

29. Шиховцов А.А. Компьютерное моделирование системы пороговых нагрузок аварийной детали из мартенситной стали при её замедленном разрушении / А.А. Шиховцов, В.М. Мишин // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – №3. – С. 76-77.

30. Кикута Е. Зарождение трещин в процессе замедленного разрушения высокопрочной стали / Е. Кикута / пер.с яп. /. – 1978. – Т. 64. – № 4. – С. 288-291.

31. Мишин В.М. Структурно-механические основы локального разрушения конструкционных сталей: монография. / В.М. Мишин. – Пятигорск: Спецпечать, 2006. – 226 с.

32. Жаркова Н.А. Стадийность накопления повреждений в низкоуглеродистой стали в условиях одноосного растяжения / Н.А. Жаркова, Л.Р. Ботвина, М.Р. Тютин // Металлы. – 2007. – №3. – С. 64-71.

33. Баранов В.П. Определение длительности стадии субкритического роста трещин при замедленном разрушении высокопрочных сталей / В.П. Баранов // Известия Тульского государственного университета. Серия Физика. – 2005. – № 5. – С. 205-210.

34. Мишин В.М. Критерий и физико-механическая характеристика сопротивления стали замедленному разрушению / В.М. Мишин, Г.А. Филиппов // Деформация и разрушение материалов. – 2007 – №3. – С. 37-42.

35. Архипов И.К. Влияние микропластичности на внутреннее трение при росте усталостных трещин в пористой стали / И.К. Архипов, И.С. Головин, С.А. Головин, Х.Р. Зиннинг // Известия Тульского государственного университета. Серия Материаловедение. – 2004. – № 5. – С. 178-185.

36. Ботвина Л.Р. Влияние смены механизма на характер статистических распределений / Л.Р. Ботвина, А.В. Романовская // Известия Тульского государственного университета. Серия Материаловедение. – 2002. – № 3 – С. 202-205.

37. Мишин В.М. Микромеханизмы замедленного разрушения сталей. // Вестник Тамбовского университета. Серия естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21. – № 3. – С. 1166-1169.

38. Мишин В. М., Филиппов Г.А., Щитов Д. В. Волоконский М.В. Актуальные проблемы прочности: монография. В 2-х т. Т. 1. / Алифанов А. В., Мишин В. М. [и др.]; под ред. В. В. Рубаника. – Витебск : УО «ВГТУ», 2018. – 423 с.– С.5-27.

39. Мишин В.М., Щитов Д.В., Волоконский М.В. Переход от термофлуктуационного замедленного разрушения к хрупкому разрушению сколом в мартенситной стали // Вестник Тамбовского университета. Серия естественные и технические науки. Т. 23, № 123, 2018. – С.451-454.

40. Мишин В. М., Филиппов Г. А. Микроструктурные факторы, снижающие локальную прочность границ зерен мартенситных сталей // ФММ, 2018, том 119, № 5, с. 533-538.

41. Mishin V.M., Filippov G.A. Microstructural factors that decrease the local strength of grain boundaries in martensitic steels // Physics of Metals and Metallography, 2018. Vol. 119. № 5, pp. 504 – 509.

42. Филиппов Г. А., Мишин В. М., Мишин В.В. Влияние сегрегации охрупчивающих примесесей на локальную прочность границ зерен мартенситной стали // Деформация и разрушение материалов. 2019. №12. – С.17-21.

43. Мишин В.М., Филиппов Г.А., Мишин В.В. Перспективные материалы и технологии: монография: в 2 томах / Мишин В.М., Филиппов Г.А., Мишин В.В. [и др.]; под. Ред. Рубаника В.В. – Беларусь. – Витебск: УО «ВГТУ», 2019. – Т.2. – 317 с. – С. 105–119.

44. G. A. Filippov, V. M. Mishinb, and V. V. Mishin. Effect of the Segregation of Embrittling Impurities on the Local Strength of Grain Boundaries in a Martensitic Steel. Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2020, No. 4, pp. 449–453.

45. Мишин В.М., Филиппов Г.А., Мишин В.В. Перспективные материалы и технологии / Природа влияния примесей неметаллов, полуметаллов и металлов на сопротивление стали локальному замедленному разрушению / В.М. Мишин [и др.]: монография: под ред. В. В. Рубаника. – Минск : Изд. центр БГУ, 2021. – 658 с. – С.57-72.

46. Мишин В.М., Филиппов Г.А., Мишин В.В. Особенности замедленного разрушения мартенситных сталей при наводороживании в зависимости от размеров исходных аустенитных зерен // Деформация и разрушение материалов. 2021. №12. – С.11-17.

47. Mishin V.M., Filippov G.A., Mishin V.V. Delayed Fracture of Martensitic Steels during Hydrogen Saturation as a Function of the Initial Austenitic Grain Size // Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2022, No. 4, pp. 430–435.

Глава 38 НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ПИЩЕВЫХ ПЛЁНОК

Критченков А.С.[1], Артемьев А.А.[1], Хубиев О.М.[1], Рубаник В.В.[2]
[1]Российский университет дружбы народов,
г. Москва, Россия
platinist@mail.ru
[2]Институт технической акустики НАН Беларуси,
г. Витебск, Беларусь
ita@vitebsk.by

Введение

Разработка новых безопасных умных и активных покрытий является важной и актуальной задачей пищевой химии [1]. Для придания пищевому покрытию умных и активных свойств используются различные добавки. Среди различных типов добавок наночастицы занимают особое место [2], поскольку они зачастую обладают улучшенными умными или активными свойствами, а также могут эффективно использоваться для армирования плёнок и покрытий [3-5]. Умные изменяющие цвет термочувствительные наночастицы вызывают всё больший интерес в области контроля за хранением пищи [2]. Такие температурные наноиндикаторы меняют свой цвет, когда продукты нагреваются выше или охлаждаются ниже критической температуры, предупреждая потребителей и контролирующий персонал о сбое в режиме хранения и, следовательно, о возможной порче продуктов.

Антимикробная, антиоксидантная и фотопротекторная активность (поглощение ультрафиолетового света) рассматриваются как важные активные свойства наночастиц, используемых в пищевых покрытиях. Наночастицы, которые ингибируют рост микробов, представляют большой интерес в современной науке, включая пищевую и медицинскую химию [6-13]. Антиоксидантные и фотопротекторные наночастицы также представляют интерес в пищевой химии, поскольку предотвращают окислительные и индуцируемые ультрфиолетом химические реакции, приводящие к порче продуктов питания.

Насколько известно, в литературе на данную тему не представлено ни одного примера наночастиц, обладающих одновременно умными, т.е. чувствительными к температуре и активными - антимикробными, фотопротекторными и антиоксидантными) свойствами. В то же время разработка таких наночастиц значительно облегчит оптимизацию состава покрытия. Эти обстоятельства и побудили к разработке наночастиц, обладающих перечисленными свойствами одновременно.

Получение NPs-1

МЦ и ПЭГ смешивали в твердом состоянии в массовом соотношении от 1:1 до 1:9. Полученную смесь растворяли в деионизированной воде, получая вязкие растворы с общей концентрацией МЦ и ПЭГ 2.5 %. Далее растворы фильтровали через мембранный фильтр перед распылением в нанораспылительной сушке Buchi Nano B90, Швейцария. Скорость потока составляла 2 мл/мин; поток сушильного газа 1.3 м^3/мин, температура на входе 120 °C и температура на выходе 80 °C. Наночастицы помещали в стеклянные пробирки и хранили при 5 °C.

Получение NPs-2$_{(1:5)}$ и NPs-2$_{(1:5.5)}$

NPs-2$_{(1:5)}$ и **NPs-2$_{(1:5.5)}$** получали методом распылительной сушки таким же образом, как **NPs-1**, с той лишь разницей, что 5 % антоцианидина и молочной кислоты до pH = 5.5 было добавлено к формовочным растворам после фильтрации. Массовое соотношение МЦ и PEG в смеси МЦ/PEG, растворенной в деионизированной воде, составляло 1:5 и 1:5.5 для **NPs-2$_{(1:5)}$** и **NPs-2$_{(1:5.5)}$** соответственно. Наночастицы помещали в стеклянные пробирки и хранили при 5 °C. Дальнейшие эксперименты по получению наночастиц проводили при этой же температуре.

Получение NPs-3$_{(1:5)}$ и NPs-3$_{(1:5.5)}$

К 10 мл 2.5% раствора МЦ/ПЭГ с массовым соотношением МЦ/ПЭГ 1:5 для **NPs-3$_{(1:5)}$** и 1: 5.5 для **NPs-3$_{(1:5.5)}$** добавляли 0.15 г ацетата натрия. Затем 0.2 г **NPs-3$_{(1:5)}$** или **NPs-3$_{(1:5.5)}$** диспергировали в растворе и перемешивали в течение 24

часов. Затем наночастицы **NPs-3$_{(1:5)}$** и **NPs-3$_{(1:5.5)}$** центрифугировали, тщательно промывали деионизированной водой (10 мл, три раза), повторно диспергировали в деионизированной воде и лиофилизировали.

Получение NPs-4$_{(1:5)}$ и NPs-4$_{(1:5.5)}$

Хитозан растворяли в 0.1 М HCl, pH раствора доводили до 7 с помощью $NaHCO_3$. К полученному раствору добовляли 15 мас. % галлотаннина и смесь перемешивали в течение 3 ч при 20 °С. Затем добавляли равный объем этанола и осажденный хитозан-галлотанниновый комплекс центрифугировали, промывали этанолом и сушили в вакууме.

Хитозан-галлотанниновый комплекс растворяли в деионизированной воде с получением 10 % раствора, в котором диспергировали 2.5 % **NPs-3$_{(1:5)}$** или **NPs-3$_{(1:5.5)}$** и перемешивали при 5 °С в течение 12 часов. Полученные **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** центрифугировали, промывали водой, этанолом и ацетоном, диспергировали в деионизированной воде и сушили лиофильно.

Антибактериальная активность NPs-4$_{(1:5)}$ и NPs-4$_{(1:5.5)}$ была исследована методом диффузии в агаре [14]. Активность образцов изучали в отношении *S. aureus* (RCMB 010027) и *E. coli* (RCMB 010051) путём измерения диаметра зоны подавления (в мм). Каждую зону ингибирования измеряли три раза штангенциркулем и вычисляли среднее значение. Ампициллин и гентамицин использовали в качестве стандартных антибактериальных препаратов. Минимальная концентрация ингибирования (МИК) тестируемых образцов определялась путём подсчета колоний. МИК считали самой низкой концентрацией, которая полностью ингибирует инокуляты по сравнению с контролем, не учитывая отдельную колонию или слабую опалесценцию, вызванную инокулятами.

Токсичность NPs-4$_{(1:5)}$ и NPs-4$_{(1:5.5)}$ изучали с помощью стандартной методики МТТ-теста [15].

Антиоксидантную активность NPs-4$_{(1:5)}$ и NPs-4$_{(1:5.5)}$ оценивали по методу модифицированной эквивалентной антиоксидантной активности тролокса (TEAC) согласно [16] использованием ABTS-хромофора. Тролокс был выбран в качестве стандарта. Растворы для УФ/вид.-спектроскопии готовили путем смешивания раствора ABTS и исходного раствора антиоксиданта (тролокса или наночастиц) при различных соотношениях. Степень ингибирования (СИ) рассчитывали следующим образом: СИ = $((A_0 – A_X)/A_0) \times 100$ %, где A_0 и A_X – оптическая плотность $ABTS^+$ при 734 нм до и после добавления антиоксиданта. По расчитанным значениям строили график зависимости СИ от молярной концентрации антиоксиданта. Значение TEAC представляет собой соотношение между наклонами линейных графиков полученных для испытуемого образца и для троклокса, используемого в качестве антиоксидантного стандарта.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Антоцианидин является природным красителем и широко используется в пищевой науке и промышленности [17]. Антоцианидин был успешно использован для разработки систем с необратимыми свойствами, указывающими на температуру, благодаря механизму, основанному на температуре стеклования [18]. Мы предположили, что путём сочетания полимера с очень высокой температурой стеклования и полимера с очень низкой температурой, например, полиэтиленгликоля (ПЭГ), и метилцеллюлозы (МЦ)) можно создать систему, имеющую температуру стеклования, соответствующую критической температуре для хранения какого-либо продукта, например, при 20 °С или 0 °С. Т.е. ставилась задача получить наночастицы из такой смеси ПЭГ/МЦ, содержащей бесцветный антоцианидин, и покрыть эти наночастицы такой же смесью ПЭГ/МЦ, но не с антоцианидином, а с ацетатом натрия. Когда достигается температура стеклования данной смеси ПЭГ/МЦ в наночастицах, антоцианидин и ацетат натрия смешиваются в силу значительного увеличения их диффузии. Таким образом, нейтральный бесцветный антоцианидин под действием ацетата натрия превращается из нейтральной бесцветной формы в анионную пурпурную форму.

Следующий шаг заключался в покрытии этих наночастиц фотопротекторным и антимикробным слоем на основе хитозана и галлотаннина. Хитозан является природным антибактериальным полимером [19] и легко образует межмолекулярные комплексы с галлотанином (синонимы: танин, дубильная кислота) [20-23], которые обладают фотопротекторной активностью благодаря высокому поглощению ультрафиолетового света [24]. Кроме того, галлотанин является мощным антиоксидантом [25]. Таким образом, предлагается простой и удобный способ получения наночастиц, которые одновременно обладают умными (термоиндикаторными) и активными (антибактериальными, фотопротекторными и антиоксидантными) свойствами (**рисунок 1**) с последующим применением в качестве пищевых покрытий.

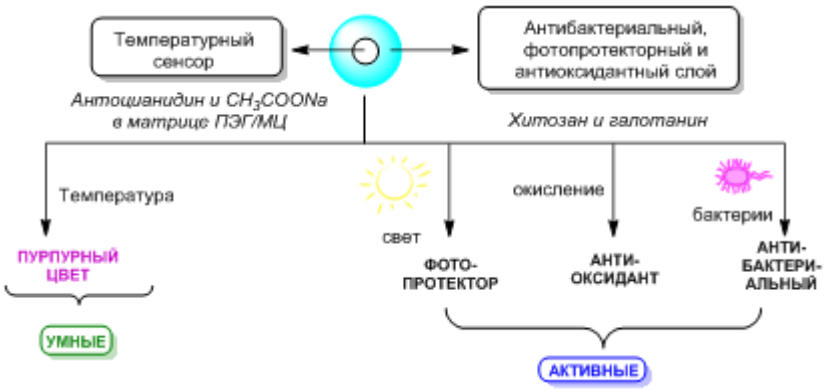


Рисунок 1- Умные (термоиндикаторные) и активные (антибактериальные, фотопротекторные и антиоксидантные) наночастицы.

Наночастицы на основе ПЭГ и МЦ (**NPs-1**) получали распылительной сушкой водных растворов ПЭГ/МЦ. Массовое соотношение МЦ:ПЭГ варьировалось от 1:1 до 1:9. Увеличение концентрации ПЭГ приводит к снижению температуры стеклования полимерной композиции ПЭГ/МЦ, являющейся матрицей наночастиц **NPs-1** (рисунок 2).

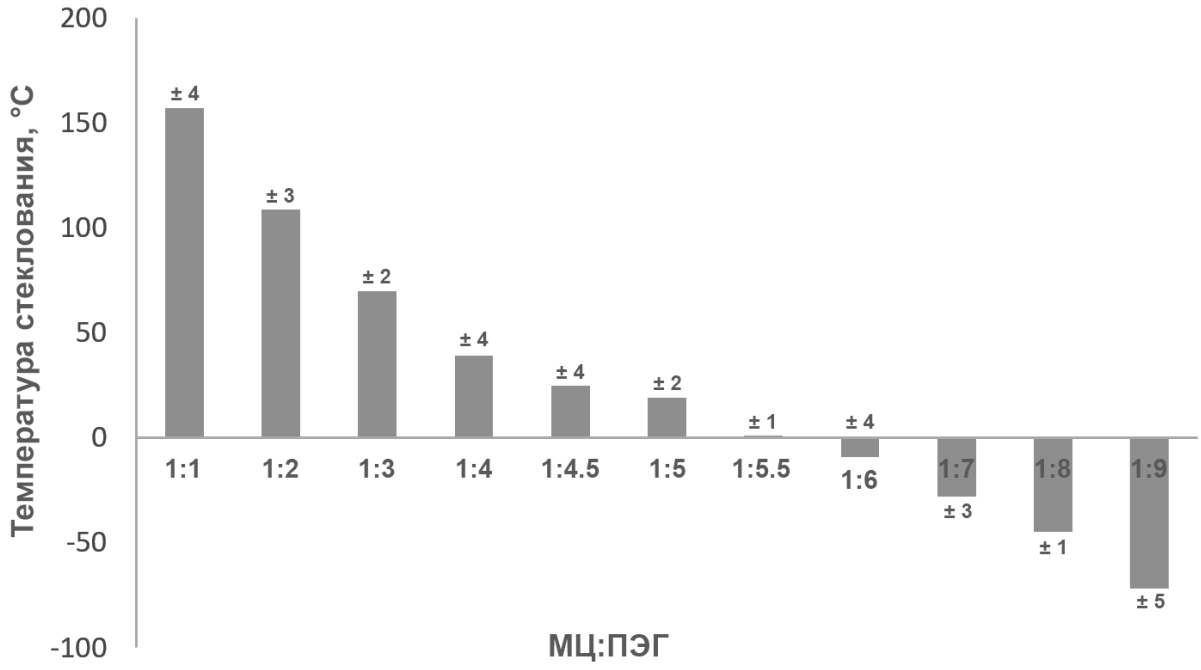


Рисунок 2- Зависимость температуры стеклования (± С.О.) полимерной композиции МЦ/ПЭГ от соотношения МЦ:ПЭГ

В связи с тем, что для многих пищевых продуктов температуры 0 °C или 20 °C являются максимально допустимыми температурами хранения для получения термоиндикаторных наночастиц использовали **NPs-1** с температурой стеклования 1 °C и **NPs-1** с температурой стеклования 19 °C, которые содержат 50 % и 55 % ПЭГ соответственно (**рисунок 2**).

Получение наночастиц с указанными выше температурами стеклования включало две стадии: получение наночастиц на основе ПЭГ/МЦ с бесцветным нейтральным антоцианидином **NPs-2**; покрытие наночастиц **NPs-2** слоем на основе ПЭГ/МЦ, содержащим ацетат натрия, в результате чего образуются наночастицы **NPs-3**. На первой стадии осуществляли распылительную сушку водных растворов МЦ/ПЭГ (1:5 или 1:5.5), содержащих 5 % антоцианидина и молочной кислоты, для достижения pH = 5.5 (при этом значении pH антоцианидин находится в бесцветной нейтральной форме).

Как для **NPs-2**, так и для **NPs-3** характерны практически те же величины температуры стеклования (Tg), что и **NPs-1**. Т.е. добавление небольшого количества антоцианидина и молочной кислоты практически не влияло на Tg состава ПЭГ/МЦ, и решающим фактором, определяющим температуру стеклования **NPs-1**, **NPs-2** и **NPs-3**, являлось массовое соотношение МЦ/ПЭГ.

Таблица 1 **-** Идентификация полученных наночастиц **NPs-1**, **NPs-2** и **NPs-3**.

Образец	Массовое соотношение МЦ:ПЭГ	$2R_h$, нм	ζ, мВ	T_g, °C	Индекс полидисперсности*	Время достижения устойчивого окрашивания, мин
NPs-1$_{(1:5)}$	1:5	135	–22	19	0.217±0.011	–
NPs-1$_{(1:5.5)}$	1:5.5	139	–25	1	0.213±0.014	–
NPs-2$_{(1:5)}$	1:5	138	–13	18	0.131±0.012	–
NPs-2$_{(1:5.5)}$	1:5.5	136	–11	1	0.159±0.011	–
NPs-3$_{(1:5)}$	1:5	351	–32	18	0.157±0.016	70
NPs-3$_{(1:5.5)}$	1:5.5	347	–32	0	0.181±0.013	70

Размер и распределение наночастиц (среднее значение ± С.О.) определено с помощью метода динамического светорассеяния (пятикратные измерения).

Как видно, (**табл. 1**) **NPs-1$_{(1:5)}$**, **NPs-2$_{(1:5)}$** и **NPs-3$_{(1:5)}$** имели температуру стеклования 18 или 19 °C, тогда как **NPs-1$_{(1:5.5)}$**, **NPs-2$_{(1:5.5)}$** и **NPs-3$_{(1:5.5)}$** продемонстрировали значительно более низкую Tg, т.е. 1 или 0 °C.

Все типы полученных наночастиц имеют унимодальное распределение по размерам (см. индекс полидисперсности, **табл. 1**). Исходные наночастицы **NPs-1$_{(1:5)}$** или **NPs-1$_{(1:5.5)}$** имели очень похожий гидродинамический диаметр (135 и 139 нм). Таким образом, небольшое изменение массового соотношения МЦ : ПЭГ не оказало существенного влияния на размер полученных наночастиц. Наночастицы на основе МЦ/ПЭГ, модифицированные добавлением антоцианидина и молочной кислоты **NPs-2$_{(1:5)}$** или **NPs-2$_{(1: 5.5)}$**, имели практически одинаковый размер (138 и 136 нм). Покрытие **NPs-1$_{(1:5)}$** или **NPs-1$_{(1: 5.5)}$** слоем на основе МЦ/ПЭГ, содержащим ацетат натрия, привело к образованию наночастиц **NPs-3$_{(1:5)}$** или **NPs-3$_{(1: 5.5)}$**, которые, как и ожидалось, имели больший размер 351 и 347 нм соответственно.

Исходные наночастицы **NPs-1$_{(1:5)}$** или **NPs-1$_{(1:5.5)}$** характеризуются значением величины дзета-потенциала –22 и –25 мВ соответственно. Отрицательный дзета-потенциал указывает на наличие сильного отрицательного заряда на границе раздела частиц **NPs-1**. Есть две возможности объяснить происхождение этого отрицательного заряда: (*i*) либо он является «эссенциальным», т.е. частицы имеют нативный отрицательный заряд, возникающий в результате диссоциации ионных связей, (*ii*) либо заряд «индуцирован», т.е. вызван растворителем или растворёнными ионами, связанными с границей раздела фаз [26]. Наночастицы состоят из ПЭГ и МЦ, и, учитывая молекулярную структуру ПЭГ или МЦ, невозможно объяснить происхождение

нативного отрицательного заряда. Следовательно, отрицательный дзета-потенциал может быть обусловлен отрицательным зарядом, вызванным специфической адсорбцией ионов OH^-. Хорошо известно, что адсорбция ионов OH^-, образующихся при автопротолизе воды, происходит на многих поверхностях, например, на поверхности частиц латекса в воде или поверхности капель масла, стабилизированных неионным поверхностно-активным веществом или вообще без поверхностно-активного вещества [27], придавая отрицательный заряд сорбирующей поверхности. По-видимому, в данном случае имеет место такой же либо сходный механизм возникновения отрицательного заряда.

Как отмечено выше, наночастицы **NPs-2$_{(1:5)}$** или **NPs-2$_{(1:5.5)}$** были получены распылительной сушкой водного раствора МЦ/ПЭГ, в который были добавлены антоцианидин и молочная кислота до значения pH 5.5. Как и ожидалось, добавление молочной кислоты, привело к увеличению значений дзета-потенциала наночастиц **NPs-2$_{(1:5)}$** или **NPs-2$_{(1: 5.5)}$** по сравнению с наночастицами **NPs-1$_{(1:5)}$** или **NPs-1$_{(1: 5.5)}$**. Однако последующее покрытие наночастиц **NPs-2$_{(1:5)}$** или **NPs-2$_{(1: 5.5)}$** слоем на основе МЦ/ПЭГ, содержащим цитрат натрия, привело к образованию наночастиц **NPs-3$_{(1:5)}$** или **NPs-3$_{(1: 5.5)}$** с закономерно уменьшенным дзета-потенциалом (–32 мВ), что можно объяснить наличием ацетат-анионов в наночастицах.

Когда температура окружающей среды поднимается выше температуры стеклования полимерной матрицы наночастиц **NPs-3$_{(1:5)}$** или **NPs-3$_{(1:5.5)}$**, полимерная фаза переходит из стеклообразного состояния в высокоэластичесоке состояние, при этом диффузия ионов антицианидина и цитрата значительно облегчается. В результате происходит взаимодействие антицианидина и ацетат-ионов, что сопровождается изменением цвета с белого на пурпурный. Естественно, процесс диффузии не происходит мгновенно. В связи с этим наночастицы **NPs-3$_{(1:5)}$** или **NPs-3$_{(1: 5.5)}$** постепенно меняют свой цвет с белого на бледно-розово-синий, а затем на пурпурный, и это видимое изменение цвета требует определенного времени для завершения.

Вторая стадия заключалась в придании полученным умным наночастицам активных свойств, а именно фотопротекторных, антиоксидантных и антибактериальных. Т.е. планировалось получить наночастицы, сочетающие умные и активные свойства одновременно.

Фотозащитные пищевые покрытия используются для предотвращения нежелательных фотохимических реакций, приводящих к порче продукта. Практически все примеры, описанные в литературе, основаны на прямом введении фотозащитного вещества в раствор или расплав, из которого отлита плёнка. Исследования по применению наночастиц в качестве активного фотозащитного агента в плёнках пищевых покрытий представлены на редких примерах и сосредоточены в основном на использовании наночастиц металлов (например, золота) и наночастиц оксидов металлов (титана(IV), железа(III) и т.д.). Однако использование наночастиц на основе металлов нецелесообразно, поскольку (*i*) наночастицы на основе металлов и их оксидов окрашены, что является существенным препятствием для использования наночастиц в качестве визуальных тепловых наноиндикаторов, (*ii*) использование металлов и их соединений нежелательно по экологическим и медицинским соображениям, особенно в пищевых покрытиях.

Нами предложен новый подход, который заключается в покрытии умных термочувствительных наночастиц фотопротекторным слоем. **NPs-3$_{(1:5)}$** и **NPs-3$_{(1:5.5)}$** были покрыты слоем на основе хитозана, который содержал галлотанин. Роль фотозащитного и антиоксидантного вещества играл галлотанин (одобренный для использования в пищевой промышленности РФ, США и ЕС, E181), а функция хитозана заключалась в первую очередь в том, что он служил полимерной матрицей. Кроме того, хитозан является природным полимером с ярко выраженными антибактериальными свойствами и одобрен для использования в пищевой промышленности.

Галлотаннин имеет тенденцию образовывать с хитозаном прочные нековалентные надмолекулярные комплексы [28]. Хитозан растворяли в 0.1 М

растворе соляной кислоты, после чего pH раствора доводили добавлением бикарбоната натрия до 7. К нейтральному раствору хитозана добавляли 15 мас. % галлотаннина и перемешивали полученный раствор в течение 3 ч. После добавления равного объема этанола к этому раствору белый порошок выпадал в осадок. Образовавшийся осадок (**P**) центрифугировали, промывали этанолом и сушили в вакууме. Промывочный этанол собирали и объединяли с супернатантом, оставшимся после центрифугирования. Полученный раствор анализировали с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электроспреем (ЭСИ-МС) и аналитической хроматографией в тонком слое сорбента (ТСХ). Данные анализа показали, что в растворе галлотанин отсутствовал. После выпаривания воды и этанола в вакууме из этого раствора полученный твердый остаток (**SR**) растворяли в D_2O и анализировали с помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H. В спектре ЯМР ^{1}H **SR** был обнаружен только остаточный пик растворителя. С помощью классических методов аналитической химии было выявлено, что **SR** представляет собой не что иное, как хлорид натрия. Водорастворимый белый осадок **P** анализировали с помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H. В спектре ЯМР ^{1}H **P** присутствовали только сигналы хитозана и галлотаннина. Таким образом, был получен нековалентный комплекс галлотаннина с хитозаном и всё количество галлотаннина, добавленного к хитозану, было включено в этот комплекс.

Величина pKa первичных аминогрупп хитозана составляет 6.3, поэтому комплекс хитозан-галлотаннин при pH = 7 должен быть в своей катионной форме вследствие протонирования аминогрупп. Поскольку **NPs-3$_{(1:5)}$** и **NPs-3$_{(1:5.5)}$** имеют отрицательное значение дзета-потенциала, они могут быть эффективно покрыты слоем катионного хитозан-галлотаннинного комплекса. Действительно, обработка водной суспензии **NPs-3$_{(1:5)}$** и **NPs-3$_{(1:5.5)}$** водным раствором хитозан-галлотаннинового комплекса привела к получению **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** с бóльшим гидродинамическим диаметром и умеренно-положительным значением дзета-потенциала по сравнению с **NPs-3$_{(1:5)}$** и **NPs-3$_{(1:5.5)}$** (**таблица 2**)

Таблица 2 **-** Идентификация **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$.**

Образец	$2R_h$, нм	ζ, мВ	ИПД	Время достижения устойчивой окраски, мин
NPs-4$_{(1:5)}$	449	+21	0.135±0.024	70
NPs-4$_{(1:5.5)}$	452	+23	0.122±0.017	70

*Размер и распределение наночастиц (среднее значение ± С.О.) определены с помощью метода динамического светорассеяния (пятикратные измерения).

Анализ морфологии на примере **NPs-4$_{(1:5)}$** с использованием методов СЭМ и АСМ (**рисунок 3**) показал, что наночастицы имеют сферическую форму и унимодальное узкое распределение по размерам. Т.е. были получены морфологически однородные сферические наночастицы.

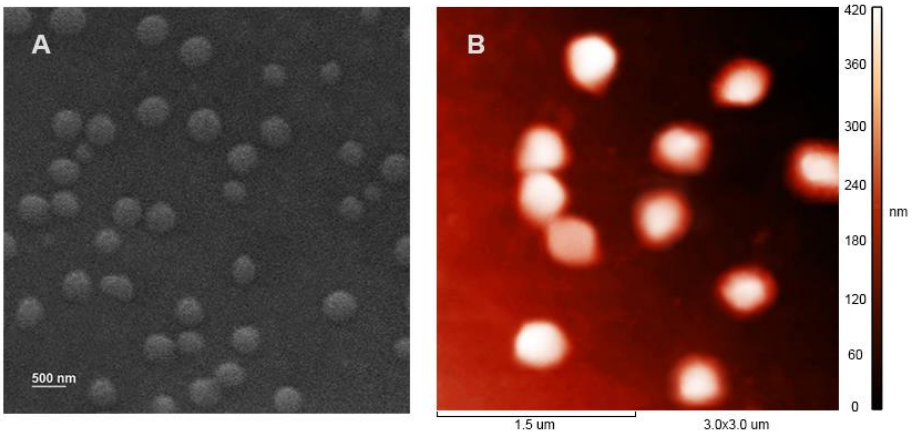


Рисунок 3 **-** Микроструктура **NPs-4$_{(1:5)}$**. **(A)** СЭМ; **(B)** АСМ.

Наночастицы **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** образуются самопроизвольно благодаря электростатическому взаимодействию между отрицательно заряженными **NPs-3$_{(1:5)}$** и **NPs-3$_{(1:5.5)}$** и положительно заряженным хитозан-галлотанниновым комплексом. После центрифугирования полученных **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** и сушки под вакуумом наночастицы были повторно диспергированы в воде и продемонстрировали те же характеристики - размер и дзета-потенциал.

Наночастицы **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** не утратили умные свойства температурного наноиндикатора, присущих наночастицам **NPs-3$_{(1:5)}$** и **NPs-3$_{(1:5.5)}$**. Когда температура окружающей среды достигает значения чуть выше 0 °C (для **NPs-4$_{(1:5.5)}$**) или 18 °C (для **NPs-4$_{(1:5.)}$**), наночастицы постепенно меняют свой цвет с белого на пурпурный. Время достижения постоянного цвета для **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** было почти таким же, как для **NPs-3$_{(1:5)}$** и **NPs-3$_{(1:5.5)}$**.

Внешний слой **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** состоит из хитозана и галлотаннина. Эта композиция, по сути, и определяет антимикробную активность наночастиц **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$**, поскольку как хитозан, так и галлотаннин обладают антимикробными свойствами. Хитозан и его производные являются перспективными антибактериальными агентами, которые обладают выраженной антибактериальной активностью в отношении различных типов бактерий. Достижения в этой области детальнейшим образом обсуждены в обзорах [19, 29]. Кроме того, недавние исследования показали, что наночастицы различных полимеров могут проявлять повышенную антибактериальную активность по сравнению с соответствующими полимерами в их нативной форме [30].

Этот факт обуславливает возрастающий интерес к использованию наночастиц в качестве альтернативы антибиотикам для уничтожения бактерий или подавления роста бактерий. В последних работах [10, 31-35] описаны крайне удачные примеры использования наночастиц в пищевой промышленности. Наночастицы на основе хитозана не являются исключением, и они также во многих случаях характеризуются повышенным антибактериальным эффектом [11, 36, 37]. Механизмы, лежащие в основе антибактериального действия наночастиц, плохо изучены, но в настоящее время принятые механизмы включают индукцию окислительного стресса и неокислительные механизмы. В частности, положительно заряженные наночастицы могут (*i*) прочно связываться с бактериальными клеточными поверхностями, что приводит к постепенной усадке клеточной мембраны; (*ii*) проникать в клетку и связываться с ДНК (полианионом), тем самым ингибируя синтез РНК и белка; и (*iii*) вызвать коагуляцию клеток. Все это в конечном итоге приводит к гибели бактерий. Эти множественные и одновременные механизмы действия против микробов потребовали бы множественных и одновременных генных мутаций в одной и той же бактериальной клетке для развития антибактериальной устойчивости. Поэтому бактериальные клетки становятся устойчивыми к положительно заряженным наночастицам с большим трудом [19, 30].

Галлотаннины представляют собой полимеры, образующиеся, когда галловая кислота, полифенольный мономер, этерифицируется и связывается с гидроксильной группой углеводного полиола, такого как глюкоза. Высокая антиоксидантная активность галлотаннинов обуславливает их широкое применение в пищевой химии [38]. Более того, галлотаннины обладают антибактериальными свойствами [39, 40] или даже выраженным синергетическим эффектом с различными типами антибиотиков [41].

Антибактериальную активность *in vitro* наночастиц, покрытых хитозаном/галлотанином, **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** грамположительных *S. aureus* и грамотрицательных *E. coli* оценивали с использованием диффузии метод в агар. Антибактериальные свойства полученных наночастиц (**таблица 3**) сравнивали с таковыми для исходного хитозана и коммерчески доступных широко используемых антибиотиков ампициллина и гентамицина. Для оценки антибактериальной активности тестируемых наночастиц оценивали как зону ингибирования, так и МИК. В общем, значения зон ингибирования и МИК коррелируют друг с другом, т.е. более низкие значения МИК соответствуют более высоким значениям зон ингибирования, но оценка антибактериальной активности с помощью МИК является более объективной.

Таблица 3- Антибактериальная активность **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$**.

Образец	Зона ингибирования (диаметр), мм* / МИК, мкг/мл	
	S. aureus	*E. coli*
Хитозан	13.5±0.3 / 6.20	10.4±0.2 / 10.12
NPs-4$_{(1:5)}$	27.2±0.2 / 1.14	18.4±0.4 / 1.35
NPs-4$_{(1:5.5)}$	27.9±0.2 / 1.10	18.2±0.2 / 1.18
Ампициллин	30.2±0.2 / 0.12	–
Гентамицин	–	22.1±0.3 / 0.21

* Среднее значение ± С.О. (n = 3)

Антибактериальная активность наночастиц **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** практически одинакова и намного больше, чем у исходного хитозана. Более того, антибактериальный эффект этих наночастиц (в значениях зон ингибирования) сопоставим с эффектом ампициллина и гентамицина. Значения МИК для **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** составляют примерно в десять раз меньше значений МИК контрольных антибиотиков. Однако МИК **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** примерно в 6–10 раз больше, чем у исходного хитозана. Эти данные позволяют утверждать, что наночастицы **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** являются перспективными антибактериальными агентами.

Основным преимуществом хитозана по сравнению с другими катионными антибактериальными полимерами является его низкая системная токсичность. Однако применение этого утверждения ко всем системам на основе хитозана и, в частности, к наночастицам на основе хитозана не совсем оправданно. Фактически каждая новая система на основе хитозана, предназначенная для пищевых применений, должна быть охарактеризована в плане токсичности. Для оценки количества жизнеспособных клеток в культуре с целью оценки токсичности **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** использовали тест МТТ-колориметрический метод. Основой этого метода является то, что НАДФН-зависимые дегидрогеназы живых клеток эффективно восстанавливают 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолийбромид (МТТ) с образованием пурпурного продукта формазана. Таким образом, интенсивность цвета пропорциональна жизнеспособности культуры.

Результаты сравнения токсичности исходного хитозана с токсичностью **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** (**таблица 4**) показали, что при концентрациях менее 300 нг/мкл наночастицы **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** в пределах погрешности характеризуются токсичностью, как и для исходного хитозана. При дальнейшем увеличении концентрации **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** демонстрируют слегка повышенную токсичность по сравнению с таковой исходного хитозана. Однако в концентрации, значительно превышающей МИК, наночастицы, покрытые хитозаном/галлотанином, **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** не являются токсичными.

Таблица 4 - Токсичность **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$**.

Образец	Концентрация, нг/мкл	Выживаемость клеток, %
Хитозан	300	78
NPs-4$_{(1:5)}$		76
NPs-4$_{(1:5.5)}$		76
Хитозан	1000	68
NPs-4$_{(1:5)}$		52
NPs-4$_{(1:5.5)}$		54
Хитозан	2000	53
NPs-4$_{(1:5)}$		47
NPs-4$_{(1:5.5)}$		45

Антиоксидантную активность наночастиц **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** оценивали с использованием методики, включающей количественную оценку гашения цвета, вызванного хромофором ABTS$^{\bullet+}$. Активность производных хитозана сравнивали с активностью обычного эталонного антиоксиданта, тролокса, который является

водорастворимым производным α-токоферола (витамина Е) и используется в качестве стандартного антиоксиданта [42]. **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** выявили концентрационно-зависимую антиоксидантную активность, которая была выражена в виде тролокс-эквивалентов (**табл. 5**). Анализ результатов показывает, что **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** проявляют одинаковую антиоксидантную активность, и лишь в 20 раз ниже, чем у тролокса (TAEC), тогда как антиоксидантная активность исходного хитозана составляет 600 раз ниже по сравнению с троксолом. Таким образом, эти результаты указывают на то, что **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** намного более активны как антиоксиданты, чем исходный хитозан.

Таблица 5 **-** Антиоксидантная активность **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$.**

Образец	TEAC
Chitosan	0.0016
NPs-4$_{(1:5)}$	0.051
NPs-4$_{(1:5.5)}$	0.051

Ультрафиолетовая защита пищевых продуктов от фотодеструкции вследствие инициирования вредных фотохимических реакций представляет большой практический интерес. Защита может быть реализована с помощью так называемых УФ-поглотителей. УФ-поглотители можно определить как органические или неорганические соединения, которые в лучшем случае поглощают весь УФ-свет (λ < 400 нм), прозрачны для всего видимого света (λ > 400 нм) и полностью преобразуют энергию возбуждения в тепло. Природные фенольные соединения широко используются в качестве поглотителей ультрафиолета для защиты от ультрафиолета [24]. Чтобы оценить возможность использования **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** в качестве поглотителей УФ-излучения, были записаны их УФ-спектры (**рис. 4**).

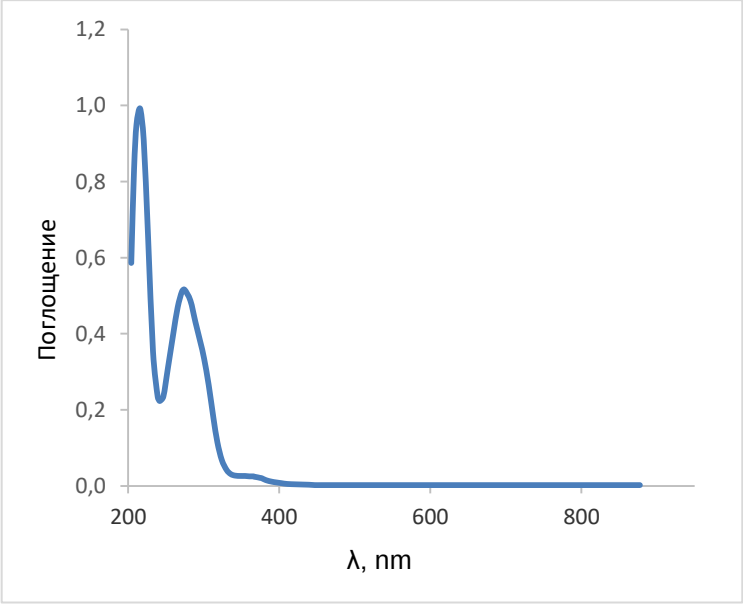


Рисунок 4 - УФ/вид. спектр **NPs-4$_{(1:5)}$.**

Установлено, что спектры UV-VIS для **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$** одинаковы и имеют два максимума поглощения при 215 и 274 нм в УФ области спектра. Кроме того, наночастицы прозрачны для видимого света. Высокий молярный коэффициент поглощения указывает на выраженные УФ-поглощающие свойства **NPs-4$_{(1:5)}$** и **NPs-4$_{(1:5.5)}$**, что делает их привлекательными для использования в качестве фотозащитных средств в области сохранения пищевых продуктов.

Заключение

Впервые получены умные (термохромные) и активные (антибактериальные, фотопротекторные и антиоксидантные) наночастицы. Механизм термохромизма

запускается переходом полимерной композиции из стеклообразного состояния в высокоэластику при температуре стеклования, что резко увеличивает диффузию нейтрального антоцианидина и ацетата натрия, расположенных в разных слоях наночастицы, приводя к их взаимодействию, вызывающему интенсивное окрашивание. Полученные термохромные наночастицы были покрыты слоем хитозана с галотаннином, характеризующимся фотопротекторной, антиоксидантной и антибактериальной активностью. Полученные наночастицы характеризуются низкой токсичностью и полностью состоят из веществ, разрешенных к применению в пищевой промышленности. Разработанная методика получения наночастиц удобна и проста, что привлекательно для пищевой науки и промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cazon P., Velazquez G., Ramirez J. A., Vazquez M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review // Food Hydrocolloids. – 2017. – V. 68. – P. 136-148.

2. Nanotechnology in Food Packaging: Opportunities and Challenges. Nanomaterials for Food Packaging: Materials, Processing Technologies, and Safety Issues. / Cerqueira M. A., Vicente A. A., Pastrana L. M.; Edited by. Cerqueira M., Lagaron J. M., Castro L. M. P., Vicente A., 2018. Nanomaterials for Food Packaging: Materials, Processing Technologies, and Safety Issues. – 1-11 c.

3. Sing T., Shukla S., Kumar P., Wahla V., Bajpai V. K., Rather I. A. Application of Nanotechnology in Food Science: Perception and Overview (vol 8, 1501, 2017) // Frontiers in Microbiology. – 2017. – V. 8.

4. Yu H., Park J. Y., Kwon C. W., Hong S. C., Park K. M., Chang P. S. An Overview of Nanotechnology in Food Science: Preparative Methods, Practical Applications, and Safety // Journal of Chemistry. – 2018. – V. 2018. – P. 5427978.

5. Wu Z., Huang X., Li Y. C., Xiao H., Wang X. Novel chitosan films with laponite immobilized Ag nanoparticles for active food packaging // Carbohydr Polym. – 2018. – V. 199. – P. 210-218.

6. Espitia P. J. P., Du W.-X., Avena-Bustillos R. d. J., Soares N. d. F. F., McHugh T. H. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review // Food Hydrocolloids. – 2014. – V. 35. – P. 287-296.

7. Jamróz E., Kopel P., Juszczak L., Kawecka A., Bytesnikova Z., Milosavljević V., Kucharek M., Makarewicz M., Adam V. Development and characterisation of furcellaran-gelatin films containing SeNPs and AgNPs that have antimicrobial activity // Food Hydrocolloids. – 2018. – V. 83. – P. 9-16.

8. Orsuwan A., Shankar S., Wang L.-F., Sothornvit R., Rhim J.-W. Preparation of antimicrobial agar/banana powder blend films reinforced with silver nanoparticles // Food Hydrocolloids. – 2016. – V. 60. – P. 476-485.

9. Ortega F., Giannuzzi L., Arce V. B., García M. A. Active composite starch films containing green synthetized silver nanoparticles // Food Hydrocolloids. – 2017. – V. 70. – P. 152-162.

10. Roy S., Shankar S., Rhim J.-W. Melanin-mediated synthesis of silver nanoparticle and its use for the preparation of carrageenan-based antibacterial films // Food Hydrocolloids. – 2019. – V. 88. – P. 237-246.

11. Sullivan D. J., Cruz-Romero M., Collins T., Cummins E., Kerry J. P., Morris M. A. Synthesis of monodisperse chitosan nanoparticles // Food Hydrocolloids. – 2018. – V. 83. – P. 355-364.

12. Luo J., Xie M., Wang X. Green fabrication of quaternized chitosan/rectorite/Ag NP nanocomposites with antimicrobial activity // Biomed Mater. – 2014. – V. 9, № 1. – P. 011001.

13. Huang X. J., Hu N., Wang X. Y., Zhang Y. S., Sun R. C. Copper Sulfide Nanoparticle/Cellulose Composite Paper: Room-Temperature Green Fabrication for NIR Laser-Inducible Ablation of Pathogenic Microorganisms // Acs Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – V. 5, № 3. – P. 2648-2655.

14. Bioassay Techniques for Drug Development. / Rahman A., Choudhary M. I., Thompson W. J. – The Netherlands: Harwood Academic Publishers, 2001. – 240 c.

15. Kritchenkov A. S., Egorov A. R., Dubashynskaya N. V., Volkova O. V., Zabodalova L. A., Suchkova E. P., Kurliuk A. V., Shakola T. V., Dysin A. P. Natural polysaccharide-based smart (temperature sensing) and active (antibacterial, antioxidant and photoprotective) nanoparticles with potential application in biocompatible food coatings // International Journal of Biological Macromolecules. – 2019. – V. 134. – P. 480-486.

16. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay // Free Radical Biology and Medicine. – 1999. – V. 26, № 9-10. – P. 1231-1237.

17. Khoo H. E., Azlan A., Tang S. T., Lim S. M. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits // Food & nutrition research. – 2017. – V. 61, № 1. – P. 1361779-1361779.

18. Seeboth A., Lötzsch D., Ruhmann R. First example of a non-toxic thermochromic polymer material-based on a novel mechanism // Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – V. 1, № 16. – P. 2811-2816.

19. Verlee A., Mincke S., Stevens C. V. Recent developments in antibacterial and antifungal chitosan and its derivatives // Carbohydrate Polymers. – 2017. – V. 164. – P. 268-283.

20. An X. J., Kang Y., Li G. S. The interaction between chitosan and tannic acid calculated based on the density functional theory // Chemical Physics. – 2019. – V. 520. – P. 100-107.

21. Garlea A., Melnig V., Popa M. I., Rusu G. Entrapment of tannic acid in chitosan based nanostructure matrices // Materiale Plastice. – 2008. – V. 45, № 2. – P. 193-197.

22. Popa M., Ciobanu B. C., Ochiuz L., Desbrieres J., Stan C. S., Peptu C. A. Controlling the release kinetics of calcein loaded liposomes from chitosan/tannic acid and chitosan/poly(vinyl alcohol)/tannic acid hydrogels // Cellulose Chemistry and Technology. – 2018. – V. 52, № 5-6. – P. 353-370.

23. Sionkowska A., Kaczmarek B., Gnatowska M., Kowalonek J. The influence of UV-irradiation on chitosan modified by the tannic acid addition // Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology. – 2015. – V. 148. – P. 333-339.

24. Huvaere K., Skibsted L. H. Flavonoids protecting food and beverages against light // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2015. – V. 95, № 1. – P. 20-35.

25. Zhao X., Sun H., Hou A., Zhao Q., Wei T., Xin W. Antioxidant properties of two gallotannins isolated from the leaves of Pistacia weinmannifolia // Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects. – 2005. – V. 1725, № 1. – P. 103-110.

26. Jin H. J., Zhou W. Z., Cao J., Stoyanov S. D., Blijdenstein T. B. J., de Groot P. W. N., Arnaudov L. N., Pelan E. G. Super stable foams stabilized by colloidal ethyl cellulose particles // Soft Matter. – 2012. – V. 8, № 7. – P. 2194-2205.

27. Marinova K. G., Alargova R. G., Denkov N. D., Velev O. D., Petsev D. N., Ivanov I. B., Borwankar R. P. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions // Langmuir. – 1996. – V. 12, № 8. – P. 2045-2051.

28. R.A.A. Muzzarelli, Tanfani F. // Chitin and Chitosan / S. Hirano, Tokura S. – Tottori: The Japanese Society of Chitin and Chitosan, 1982. – P. 45.

29. Martins A. F., Facchi S. P., Follmann H. D. M., Pereira A. G. B., Rubira A. F., Muniz E. C. Antimicrobial Activity of Chitosan Derivatives Containing N-Quaternized Moieties in Its Backbone: A Review // International Journal of Molecular Sciences. – 2014. – V. 15, № 11. – P. 20800-20832.

30. Vaz J. M., Pezzoli D., Chevallier P., Campelo C. S., Candiani G., Mantovani D. Antibacterial Coatings Based on Chitosan for Pharmaceutical and Biomedical Applications // Current Pharmaceutical Design. – 2018. – V. 24, № 8. – P. 866-885.

31. Andrade-Del Olmo J., Pérez-Álvarez L., Hernáez E., Ruiz-Rubio L., Vilas-Vilela J. L. Antibacterial multilayer of chitosan and (2-carboxyethyl)- β-cyclodextrin onto polylactic acid (PLLA) // Food Hydrocolloids. – 2019. – V. 88. – P. 228-236.

32. Chen X., Yan J.-K., Wu J.-Y. Characterization and antibacterial activity of silver nanoparticles prepared with a fungal exopolysaccharide in water // Food Hydrocolloids. – 2016. – V. 53. – P. 69-74.

33. Mikulcová V., Bordes R., Kašpárková V. On the preparation and antibacterial activity of emulsions stabilized with nanocellulose particles // Food Hydrocolloids. – 2016. – V. 61. – P. 780-792.

34. Shankar S., Rhim J.-W. Preparation and characterization of agar/lignin/silver nanoparticles composite films with ultraviolet light barrier and antibacterial properties // Food Hydrocolloids. – 2017. – V. 71. – P. 76-84.

35. Shankar S., Rhim J.-W. Preparation of sulfur nanoparticle-incorporated antimicrobial chitosan films // Food Hydrocolloids. – 2018. – V. 82. – P. 116-123.

36. Perinelli D. R., Fagioli L., Campana R., Lam J. K. W., Baffone W., Palmieri G. F., Casettari L., Bonacucina G. Chitosan-based nanosystems and their exploited antimicrobial activity // European Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2018. – V. 117. – P. 8-20.

37. Mousavi S. A., Ghotaslou R., Kordi S., Khoramdel A., Aeenfar A., Kahjough S. T., Akbarzadeh A. Antibacterial and antifungal effects of chitosan nanoparticles on tissue conditioners of complete dentures // International Journal of Biological Macromolecules. – 2018. – V. 118. – P. 881-885.

38. Tian F., Li B., Ji B. P., Yang J. H., Zhang G. Z., Chen Y., Luo Y. C. Antioxidant and antimicrobial activities of consecutive extracts from Galla chinensis: The polarity affects the bioactivities // Food Chemistry. – 2009. – V. 113, № 1. – P. 173-179.

39. Bag A., Bhattacharyya S. K., Chattopadhyay R. R. Isolation and identification of a gallotannin 1,2,6-tri-O-galloyl-beta-D-glucopyranose from hydroalcoholic extract of Terminalia chebula fruits effective against multidrug-resistant uropathogens // Journal of Applied Microbiology. – 2013. – V. 115, № 2. – P. 390-397.

40. Bag A., Chattopadhyay R. R. Efflux-pump inhibitory activity of a gallotannin from Terminalia chebula fruit against multidrug-resistant uropathogenic Escherichia coli // Natural Product Research. – 2014. – V. 28, № 16. – P. 1280-1283.

41. Bag A., Chattopadhyay R. R. Synergistic antibiofilm efficacy of a gallotannin 1,2,6-tri-O-galloyl-beta-D-glucopyranose from Terminalia chebula fruit in combination with gentamicin and trimethoprim against multidrug resistant uropathogenic Escherichia coli biofilms // Plos One. – 2017. – V. 12, № 5. – P. e0178712.

42. Arts M. J. T. J., Haenen G. R. M. M., Voss H. P., Bast A. Antioxidant capacity of reaction products limits the applicability of the Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC) assay // Food and Chemical Toxicology. – 2004. – V. 42, № 1. – P. 45-49.

Глава 39 НОВЫЕ ПИЩЕВЫЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Критченков А.С.[1], Егоров А.Р.[1], Бадреддин Меджбур[1], Рубаник В.В. мл.[2]

[1]Российский университет дружбы народов,
г. Москва, Россия
platinist@mail.ru
[2]Институт технической акустики НАН Беларуси,
г. Витебск, Беларусь
ita@vitebsk.by

Введение

Приводятся результаты исследований по разработке покрытия на основе хитозана для хранения сыра *Рикотта*, хранение которого составляет температура 0 – 6 °С, а критическая температура – 8 °С. Поэтому при достижении критической температуры защитные наночастицы должны изменить свой цвет, предупреждая о том, что продукт испытал недопустимые условия хранения. Наночастицы были приготовлены в соответствии с [1] с использованием соотношения растворов **МЦ/ПЭГ** 1:5.2, так как именно это соотношение позволяет достичь температуры стеклования, соответствующей критической температуре хранения сыра. Полученные наночастицы имели следующие характеристики: 2Rh = 450 нм (ИПД = 0.118 ± 0.014), ζ-потенциал +21 мВ, Tg = 8 ± 1 °С. Далее они будут обозначаться как **NPs**.

Полученные нанокомпозитные плёнки хитозана (толщина 15 мкм) с различными соотношениями хитозане/ наночастицы (**ХЗ/NPs**) 1:0.05, 1:0.1, 1:0.15, 1:0.2, 1:0.5 и 1:1 были охарактеризованы с точки зрения их морфологии, механических и барьерных свойств, токсичности и антибактериальной активности. Характеристики нанокомпозитных плёнок сравнивались с характеристиками чистой хитозановой плёнки.

Методы и испытания

Раствор хитозана (2 % мас./об.) готовили растворением хитозана в 1 % уксусной кислоте при комнатной температуре при механическом перемешивании со скоростью 300 оборотов в минуту в течение приблизительно 60 мин до получения однородного вязкого раствора. Наносуспензию (1 % мас./об.) получали путем повторного диспергирования наночастиц **NPs-4$_{(1:5.5)}$** (получение которых отличается лишь тем, что используемое массовое соотношение МЦ/ПЭГ составляло 1:5.2) в дистиллированной воде при 5 °С с механическим перемешиванием при 400 оборотов в минуту в течение 5 ч или более до получения наносуспензии с унимодальным распределением наночастиц (контролировали методом динамического светорассеяния). Плёнкообразующие растворы получали путем смешивания раствора хитозана с наносуспензией при перемешивании (400 оборотов в минуту) при 5 °С в течение 60 мин с различными соотношениями хитозан/наночастицы (**ХЗ/NPs**) (1:0.05, 1:0.1, 1:0.15, 1:0.2, 1:0.5 и 1:1) и затем дегазируют в вакууме. Растворы (10 мл) были отлиты на тефлоновой подложке с использованием лабораторной фильеры. Образцы (диаметром 8 см) окончательно высушивали при при 5 °С, получая плёнки одинаковой толщины.

Исследование механических, барьерных свойств и противомикробной активности (в том числе и в отношении *A. fumigatus* и *G. candidum*) плёнок проводили по стандартным унифицированным методикам.

Антиоксидантную активность определяли стандартно методом ABTS [2, 3]. Для приготовления раствора образцы плёнок разрезали на мелкие кусочки и промывали этанолом в течение 3 мин. Смесь оставляли на 3 ч при 25 ° С, а затем интенсивно промывали в течение 3 мин.

Токсичность плёнок во всех случаях изучали с помощью стандартной методики МТТ-теста [3].

Для изучения возможности диффузии антоцианидина, ацетата натрия или галлотаннина 10 кусочков плёнки (соотошение **ХЗ/NPs** 1: 0.2; 0.5 × 0.5 см) в Miglyol 812 (5 мл) перемешивали в течение 10 дней. Мониторинг с помощью масс-спектрометрии высокого разрашения (способ ионизации – электроспрей) (ЭСИ-МС) проводили каждые 30 мин в течение 7 ч, а затем каждые 3 ч. ЭСИ-МС (в положительной и отрицательной моде) проводили на приборе Bruker APEX-Qe ESI FT-ICR. Для изучения высвобождения галлотаннина 1.5 г плёнки (соотошение **ХЗ/NPs** 1: 0.2) помещали в 50 мл Miglyol 812 и перемешивали в течение 10 дней. Высвобождение галлотаннина в пищевой имитатор Miglyol 812 контролировали, отбирая по 100 мкл каждые два дня. После разбавления 1 мл Miglyol 812 измеряли поглощение образцов при 274 нм. Используя метод калибровочного графика, рассчитывали массу высвобожденного галлотаннина. Каждый эксперимент проводился трижды.

Эксперименты с сыром Рикотта

Образцы сыра (3 × 3 × 1 см) погружали в плёнкообразующий раствор (1:0.2) на 30 сек. Избыточному раствору давали стечь с поверхности образцов в течение 30 секунд, затем образцы помещали на хранение в холодильник при температуре 4 °C.

Титруемая кислотность образцов сыра оценивалась следующим образом. Образцы 10 г сыра Рикотта добавляли к 50 мл дистиллированной воды и гомогенизировали в течение 5 минут с максимальной скоростью с помощью гомогенизатора Interscience BagMixer. Гомогенаты нагревали при перемешивании до 40 °C, а затем добавляли дистиллированную воду до конечного объема 150 мл. Полученную смесь центрифугировали и супернатанты отфильтровывали. К 25 мл отфильтрованного супернатанта добавляли 3 капли 1 % этанольного раствора фенолфталеина. Раствор титровали 0.1 M NaOH. Титруемая кислотность = a × b × 100/c, где a – концентрация раствора титранта, b – объем раствора титранта, c – масса (в граммах) анализируемого образца сыра. Каждый тест состоял из трех повторных измерений.

Для микробиологического анализа [4] образцы сыра Рикотта (5 г) асептически переносили в стерильные пластиковые пробирки и гомогенизировали в 45 мл 0.1 % стерильной BPW (буферизированная пептонная вода) в течение 5 мин при комнатной температуре и на максимальной скорости с помощью гомогенизатора Interscience BagMixer. Объём доводили до 50 мл, а затем серийные десятичные разведения, приготовленные с 0.1 % (мас./об.) стерильной BPW, инокулировали в двух экземплярах на питательной среде для оценки количества аэробных пластинок (APC). Микробиологические анализы проводили в соответствии с методом серийных разведений. Как мезофильные, так и психротрофные микроорганизмы были подсчитаны на чашках, которые были отдельно инкубированы в различных экспериментальных условиях (при 30 °C в течение 48 ч для подсчета мезофильной микрофлоры; при 12 °C в течение 4 или 5 дней для психротрофического определения). Молочнокислые бактерии определяли на планшетах таким же способом после инкубации при 30 °C в течение 2 или 3 дней. Каждый тест состоял из трех повторных измерений.

Сенсорная оценка экспериментов по покрытию сыра Рикотта

Для сенсорной оценки мы использовали обычный метод, описанный в [1]. Десять независимых обученных лиц одновременно анализировали образцы, оценивая их цвет, вкус, запах и текстуру, используя гедонистическую шкалу от 0 до 4, где 0 – это неприемлемо, 1 – плохо, 2 – хорошо, 3 – хорошо, 4 – очень хорошо. Образцы сыра (3 × 3 × 1 см) хранили в холодильнике при 4 °C. Органолептическую оценку проводили в лабораторной комнате при 25 °C, почти сразу после извлечения сыра из холодильника. Перед тестированием рот каждого человека всегда был промыт чистой водой (25 °C). Десять независимых лиц не имели информации о тестируемых образцах сыра. Поскольку в экспериментах по сенсорной оценке участвовали люди, от них было получено согласие.

Результаты и обсуждение

Сканирующая электронная микроскопия плёнок (СЭМ)

На **рис. 1** приведены СЭМ-микрофотографии поверхностей чистой хитозановой плёнки по сравнению с полученными нанокомпозитными плёнками. Поверхность чистой хитозановой плёнки характеризуется целостной структурой без каких-либо пор, выглядит гладкой и однородной. Включение наночастиц в хитозановую матрицу плёнок вызывает определенные изменения морфологии поверхности, причём характер этих изменений зависит от отношения масс **ХЗ**/**NPs** в плёнке. Как показано на **рис. 1**, при массовом соотношении **ХЗ**/**NPs** от 1:0.05 до 1:0.2 наночастицы довольно равномерно распределены в матрице хитозана без явных агрегаций. Соответствующие нанокомпозитные плёнки имеют относительно плотную структуру, что можно объяснить высокой прочностью связи между наночастицами и хитозаном. Такое эффективное связывание может привести к улучшению механических и барьерных свойств нанокомпозитных плёнок. Подобное значительное усиление можно наблюдать при включении наночастиц в полимерную матрицу, и такие примеры детально разобраны в подробном обзоре [5]. Увеличение доли наночастиц в матрице хитозана (**ХЗ**/**NPs** 1:0.5) привело к появлению явных, но не очень выраженных агрегаций. При соотношении масс **ХЗ**/**NPs** 1:1 образование агрегаций было значительным, и структура плёнок стала очень нерегулярной и прерывисто бугристой.

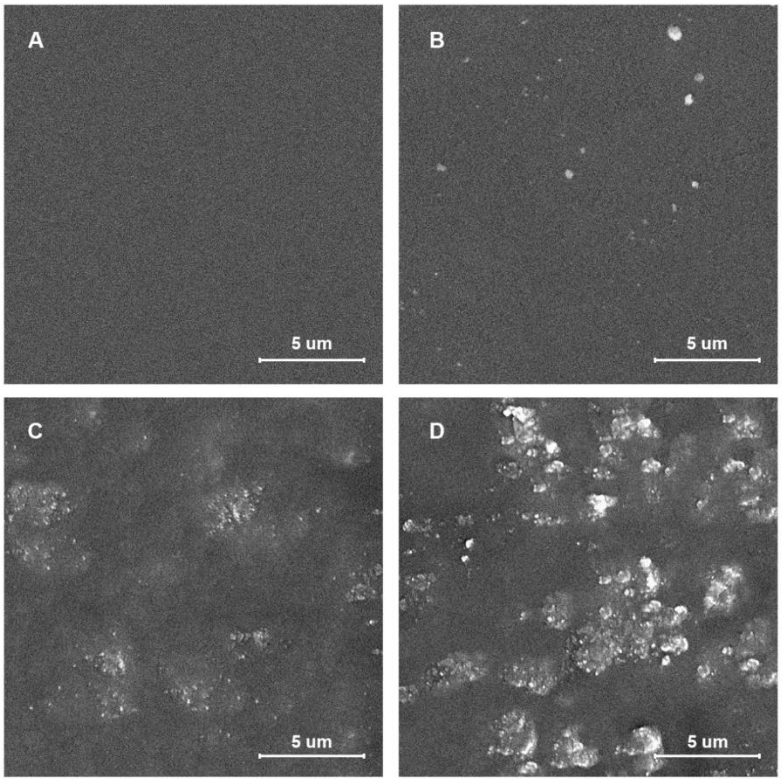


Рисунок 1 **-** СЭМ-микрофотографии поверхности плёнки чистого хитозана и нанокомпозитных плёнок с различным массовым отношением **ХЗ**/**NPs** (A – плёнка чистого хитозана, B – нанокомпозитная плёнка с массовым отношением **ХЗ**/**NPs** 1: 0.2, C – **ХЗ**/**NPs** 1:0.5, D – **ХЗ**/**NPs** 1:1).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) плёнок

Рентгеноструктурный анализ позволяет сделать выводы о кристалличности полученных нанокомпозитных плёнок. На **рис. 2** показаны рентгенограммы чистой плёнки хитозана, а также нанокомпозитных плёнок с массовым отношением **ХЗ**/**NPs** от 1:0.05 до 1:1. Дифракционная картина чистой хитозановой плёнки демонстрирует характерные интенсивные пики при 2θ = 10.4 ° и 2θ = 20.7 °, что указывает на высокую степень кристалличности и соответствует ранее полученным данным [6, 7]. Между тем дифракционная картина наночастиц не показывает выраженных пиков. Этот факт

можно объяснить разрушением кристаллической структуры хитозана в наночастицах, что характерно для наночастиц, полученных методом ионного гелеобразования [7, 8]. Добавление наночастиц в матрицу хитозана приводит к диверсификации рентгенограмм нанокомпозитных плёнок из-за изменений их кристалличности по сравнению с чистой плёнкой хитозана. Увеличение содержания наночастиц провоцирует изменение кристалличности хитозана в нанокомпозитных плёнках, что подтверждается расширением и уменьшением интенсивности пиков на дифрактограммах (**рис. 2**). Включение наночастиц с массовым отношением **ХЗ**/**NPs** до 1:0.2 сопровождается небольшим зависящим от содержания наночастиц снижением интенсивности пика при 2θ = 20.7 °, но это уменьшение не является существенным. Интенсивность пика при 2θ = 10.4 ° практически остается неизменной, что свидетельствует о том, что низкое содержание наночастиц вплоть до массового соотношения **ХЗ**/**NPs** 1:0.2 в целом не влияет на гидратированную кристаллическую структуру хитозана. Сильное снижение интенсивности пика при 2θ = 20.7 ° и пароксизмальное исчезновение пика при 2θ = 10.4 ° (что соответствует гидратированной кристаллической структуре хитозана) наблюдается при массовом соотношении **ХЗ**/**NPs** 1:0.5 и еще более выражено при соотношении **ХЗ**/**NPs** 1:1. Вполне вероятно, что высокое содержание наночастиц разрушает кристаллическую структуру хитозана, следовательно, хитозан образует аморфную запутанную сеть. Эта запутанная сеть, в свою очередь, не позволяет наночастицам функционировать в качестве нескольких зародышевых центров при кристаллизации хитозана [9].

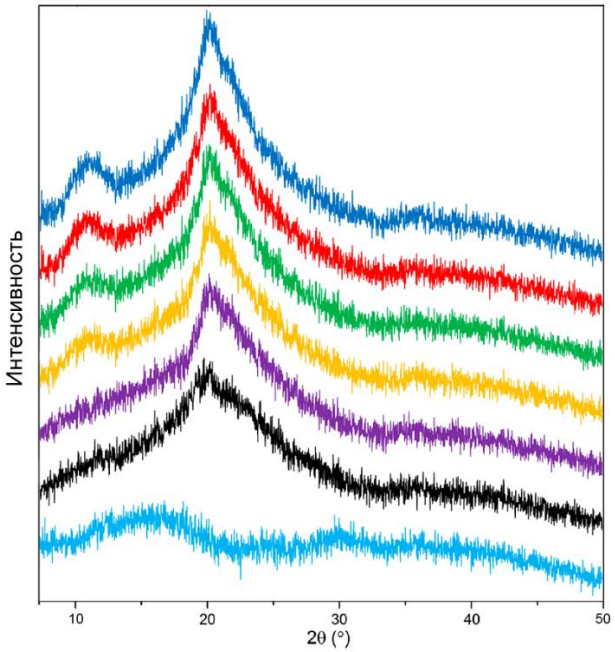


Рисунок 2 **-** Рентгенограммы чистых хитозановых и нанокомпозитных плёнок (сверху вниз: синий – чистая хитозановая плёнка, красный – **ХЗ**/**NPs** 1:0.05, зелёный – **ХЗ**/**NPs** 1:0.1, жёлтый – **ХЗ**/**NPs** 1:0.2, фиолетовый – **ХЗ**/**NPs** 1:0.5, чёрный – **ХЗ**/**NPs** 1:1, голубой – чистые наночастицы **NPs**)

Термогравиметрический анализ (ТГА) плёнок

Кривые ТГА полученных плёнок чистого хитозана и нанокомпозитных плёнок представлены на **рис. 3**. В **табл. 1** приведены характеристические термогравиметрические данные плёнок.

Все полученные плёнки разлагались стадийно. Сначала (T_{max1} 64.7–79.8 °C) происходила небольшая потеря веса из-за испарения адсорбированной и связанной воды. Включение малых или умеренных количеств наночастиц в матрицу хитозана (отношение масс **ХЗ**/**NPs** до 1:0.2) практически не влияло на T_{max1} и R_{max1} нанокомпозитных плёнок по сравнению с плёнкой на основе чистого хитозана.

Наночастицы в высокой концентрации (массовое соотношение **ХЗ/NPs** 1:0.5 и 1:1) провоцировали явное снижение T_{max1}, а также R_{max1}. Этот факт согласуется с данными рентгеноструктурного анализа и подтверждает гипотезу о том, что наночастицы хитозана в высоких концентрациях нарушают гидратированную кристаллическую структуру хитозана. Затем происходило термическое разложение макромолекул. Добавление наночастиц не вызывало заметных изменений термогравиметрических данных, связанных со второй стадией термического разложения плёнок (T_{on}, T_{max2}, T_{end} и R_{max2}). Однако значение R_{600} имело тенденцию к небольшому монотонному уменьшению с увеличением содержания наночастиц в нанокомпозитных плёнках.

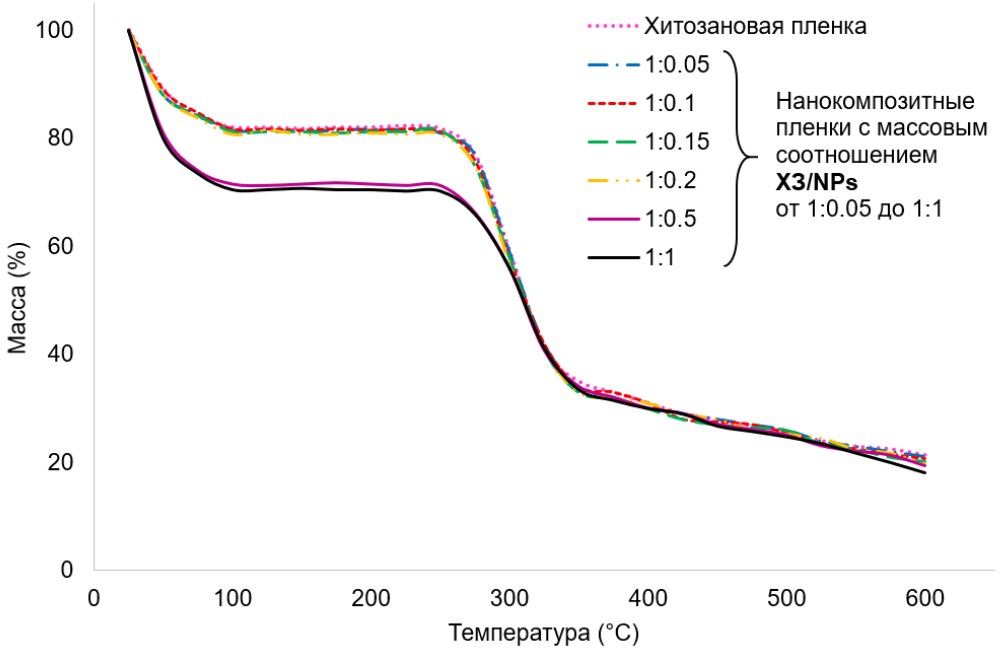


Рисунок 3 - Кривые ТГА нанокомпозитных плёнок

Таблица 1 - Термогравиметрические данные плёнок (T_{max1}: максимальная температура термического разложения, связанная с потерей воды; R_{max1}: остаточный вес после потери воды; T_{on}: начальная температура разложения макромолекул; T_{max2}: максимальная температура разложения макромолекул; T_{end}: конечная температура разложения макромолекул; R_{max2}: потеря остаточной массы после термического разложения макромолекулы; R_{600}: остаточная масса при 600 °C).

Плёнка	T_{max1},* °C	R_{max1},* %	T_{on},* °C	T_{max2},* °C	T_{end},* °C	R_{max2},* %	R_{600},* °C
Хитозан	79.8 ±0.1	82.2 ±0.2	275.6 ±0.1	314.3 ±0.2	396.2 ±0.4	43.3 ±0.2	21.3 ±0.1
1:0.05	79.6 ±0.1	82.3 ±0.1	274.8 ±0.2	314.0 ±0.1	396.3 ±0.2	43.7 ±0.3	21.1 ±0.1
1:0.1	79.3 ±0.2	82.3 ±0.1	275.5 ±0.3	314.8 ±0.1	396.3 ±0.1	43.3 ±0.1	20.7 ±0.2
1:0.15	79.8 ±0.1	82.1 ±0.4	275.5 ±0.3	314.4 ±0.1	396.1 ±0.1	43.4 ±0.1	20.2 ±0.1
1:0.2	79.4 ±0.3	82.3 ±0.3	275.6 ±0.3	314.4 ±0.1	396.5 ±0.2	43.4 ±0.2	19.8 ±0.1
1:0.5	65.1 ±0.1	73.9 ±0.1	275.3 ±0.3	313.9 ±0.1	396.2 ±0.3	43.8 ±0.2	19.3 ±0.2
1:1	64.7 ±0.1	73.2 ±0.1	275.4 ±0.2	313.7 ±0.1	395.8 ±0.1	43.3 ±0.2	18.1 ±0.1

* Среднее значение ± С.О., n = 3

Механические и барьерные свойства плёнок

Результаты испытаний механических свойств чистой хитозановой плёнки и их сравнение с соответствующими результатами для нанокомпозитных плёнок представлены в **табл. 2**.

Низкое или умеренное содержание наночастиц в хитозановой матрице (массовое отношение **ХЗ**/**NPs** до 1:0.2) сопровождается небольшим увеличением прочности композитных плёнок на растяжение по сравнению с чистой хитозановой плёнкой. Вероятно, это связано с формированием плотной структуры нанокомпозитных плёнок, что было подтверждено атомной силой и сканирующей электронной микроскопией. Дальнейшее увеличение содержания наночастиц (соотношение масс **ХЗ**/**NPs** 1:0.5 или 1:1) приводит к сильному снижению прочности композиционных плёнок на растяжение, эти результаты согласуются с данными рентгеноструктурного анализа, который показал значительное снижение кристалличности нанокомпозитных плёнок при высоком соотношении масс **ХЗ**/**NPs** (1:0.5 или 1:1). Как видно из **табл. 2**, удлинение при разрыве нанокомпозитных плёнок постепенно увеличивается с увеличением доли наночастиц при массовом соотношении **ХЗ**/**NPs** до 1:0.2. Дальнейшее увеличение содержания наночастиц уменьшает удлинение при разрыве плёнок. Таким образом, лучшие механические свойства наблюдались для нанокомпозитной плёнки с массовым отношением **ХЗ**/**NPs** 1:0.2.

Также была оценена проницаемость чистой плёнки хитозана и полученных нанокомпозитных плёнок для кислорода и водяного пара, экспериментальные данные представлены в **табл. 2**. Чистая плёнка хитозана характеризуется умеренной низкой проницаемостью для кислорода и водяного пара. Включение наночастиц в матрицу хитозана вызывает аналогичные изменения в проницаемости для кислорода и проницаемости для водяного пара нанокомпозитных плёнок. Таким образом, смешивание хитозана с наночастицами в соотношении **ХЗ**/**NPs** до 1:0.2 вызывает постепенное снижение проницаемости кислорода и водяного пара. Это наблюдение согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии и может быть объяснено уплотнением структуры нанокомпозитной плёнки, вызванным добавлением наночастиц (отношение **ХЗ**/**NPs** до 1:0.2). Дальнейшее увеличение содержания наночастиц в нанокомпозитных плёнках приводит к разрыву плотной структуры с последующим образованием нерегулярной и прерывисто-бугристой структуры, что неизбежно приводит к сильному увеличению проницаемости для кислорода и водяного пара.

Таблица 2 - Прочность на растяжение, относительное удлинение при разрыве, проницаемость кислорода (OP) и водяного пара (WVP) полученных плёнок.

Плёнка	σ_b, МПа	ε_b, %	OP, $см^3$ мм $м^{-2}$ $атм^{-1}$ $сут^{-1}$	WVP $\times 10^{-10}$, г $м^{-1}$ $с^{-1}$ $Па^{-1}$
Хитозан	41.21 ± 1.19	37.14 ± 1.39	0.86 ± 0.14	1.39 ± 0.14
1:0.05	42.32 ± 1.24	38.52 ± 0.84	0.52 ± 0.15	1.01 ± 0.11
1:0.1	42.46 ± 1.47	39.40 ± 0.92	0.46 ± 0.11	0.83 ± 0.11
1:0.15	43.09 ± 1.88	42.28 ± 0.71	0.34 ± 0.18	0.77 ± 0.09
1:0.2	43.53 ± 2.21	45.15 ± 0.26	0.29 ± 0.14	0.54 ± 0.12
1:0.5	18.13 ± 1.32	26.59 ± 1.07	0.88 ± 0.09	1.48 ± 0.20
1:1	16.22 ± 1.43	20.21 ± 0.29	1.14 ± 0.15	1.86 ± 0.08

* Среднее значение ± С.О., n = 3

Антимикробная (антибактериальная и противогрибковая) активность плёнок

Антибактериальная активность в отношении *S. aureus* и *E. coli* нанокомпозитных плёнок выше, чем активность чистой хитозановой плёнки. Таким образом, включение наночастиц в хитозановую матрицу значительно усиливает антибактериальную активность плёнок и антибактериальный эффект возрастает с увеличением содержания наночастиц в хитозановой матрице.

Результаты противогрибковой активности этих же плёнок в отношении *A. fumigatus* и *G. Candidum*, представленные в **табл. 3**, показывают, что противогрибковая активность приготовленных плёнок возрастает с увеличением содержания наночастиц в матрице хитозана. То есть испытанные плёнки имеют тот же характер противогрибковой активности, что и антибактериальной активности).

Таблица 3 **-** Противомикробная активность чистой хитозановой плёнки и нанокомпозитных плёнок.

Плёнка	Тестируемые бактерии	
	S. aureus	*E. coli*
	Зона ингибирования, мм*	
Хитозан	11.2 ± 0.1	7.1 ± 0.2
1:0.05	12.1 ± 0.2	8.5 ± 0.3
1:0.1	14.9 ± 0.1	9.9 ± 0.2
1:0.15	19.2 ± 0.1	12.1 ± 0.2
1:0.2	23.7 ± 0.2	15.3 ± 0.1
1:0.5	26.9 ± 0.1	18.4 ± 0.3
1:1	31.9 ± 0.3	22.1 ± 0.2
	Тестируемые грибы	
	A. fumigatus	*G. candidum*
	Зона ингибирования, мм*	
Хитозан	10.8 ± 0.2	8.7 ± 0.2
1:0.05	11.3 ± 0.1	9.2 ± 0.1
1:0.1	13.5 ± 0.3	10.1 ± 0.1
1:0.15	19.1 ± 0.3	13.7 ± 0.3
1:0.2	25.1 ± 0.1	18.1 ± 0.3
1:0.5	27.2 ± 0.2	20.2 ± 0.2
1:1	30.1 ± 0.1	23.2 ± 0.1

* Среднее значение ± С.О., n = 3

Антиоксидантная активность

Антиоксидантную активность определяли методом ABTS [10] (**табл. 4**) как видно, чистая хитозановая плёнка характеризуется низким антиоксидантным эффектом, в то время как нанокомпозитные плёнки проявляют более высокую антиоксидантную активность, зависящую от содержания наночастиц. Например, нанокомпозитная плёнка с высокой концентрацией наночастиц (соотношение **ХЗ**/**NPs** 1:1) обладает в 28.5 раз большей антиоксидантной активностью, чем плёнка из чистого хитозана.

Таблица 4 - Антиоксидантная активность чистой хитозановой плёнки и нанокомпозитных плёнок.

Плёнка	TEAC
Хитозан	0.0014
1:0.05	0.0029
1:0.1	0.0052
1:0.15	0.0075
1:0.2	0.010
1:0.5	0.023
1:1	0.040

Светопропускающая способность плёнок

Ультрафиолетовая защита пищевых продуктов от фотодеструкции вследствие инициирования вредных фотохимических реакций представляет большой практический интерес. Защита может быть реализована с помощью так называемых УФ-поглотителей. Как уже говорилось, УФ-поглотители можно определить как

органические или неорганические соединения, которые в лучшем случае поглощают весь УФ-свет (λ < 400 нм), но прозрачны для всего видимого света (λ > 400 нм) и полностью преобразуют энергию возбуждения в тепло. Наночастицы, использованные в этом исследовании, характеризуются высокой эффективностью в качестве поглотителей ультрафиолета (см. раздел **5.2**). В рамках данного раздела мы сравнили пропускание света чистой хитозановой плёнки с нанокомпозитными плёнками (**рис. 73**). Чистая хитозановая плёнка характеризуется высоким коэффициентом пропускания в УФ-области спектра. Включение наночастиц в хитозановую матрицу вызывает увеличение УФ-поглощающей способности нанокомпозитных плёнок. Пропускание УФ-излучения нанокомпозитных плёнок характеризуется выраженной зависимостью от соотношения **ХЗ/NPs** и возрастает с увеличением содержания наночастиц. Таким образом, добавление наночастиц приводит к улучшенным УФ-защитным свойствам нанокомпозитных плёнок.

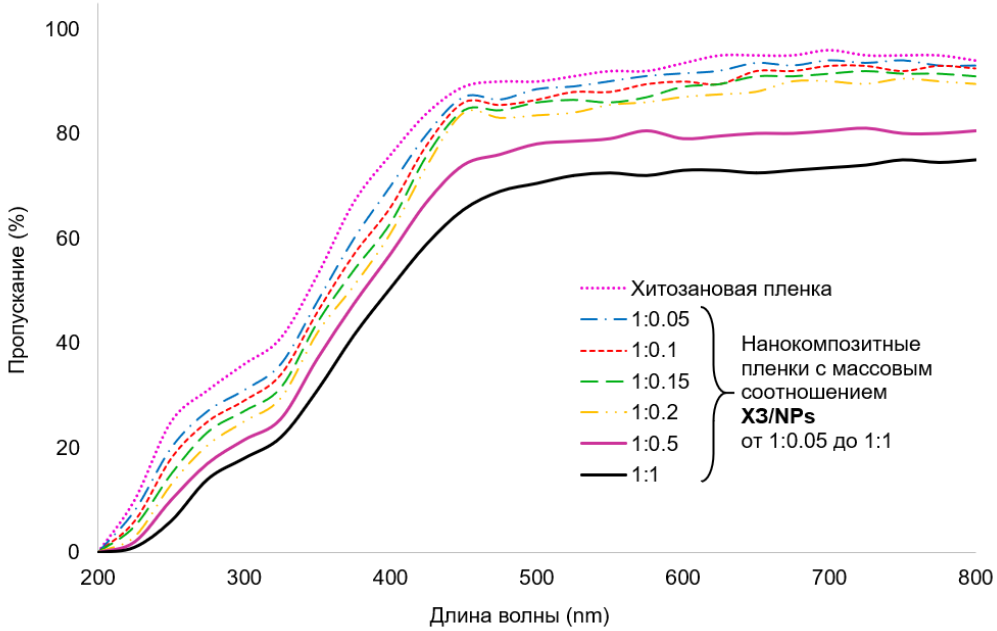


Рисунок 4 - УФ-видимые спектры пропускания плёнки чистого хитозана и нанокомпозитных плёнок.

Токсичность плёнок

Результаты исследования, представленные в **табл. 5**, показывают, что цитотоксичность полученных плёнок очень низкая. Жизнеспособность клеток под действием всех нанокомпозитных плёнок практически такая же, как и под действием чистой плёнки хитозана. Это согласуется с тем, что все составляющие нанокомпозитных плёнок (исходный хитозан и наночастицы) нетоксичны. Полученные плёнки нетоксичны и могут быть дополнительно изучены в качестве съедобных пищевых покрытий.

Таблица 5 - Выживаемость клеток под действием плёнки из чистого хитозана и нанокомпозитных плёнок.

Плёнка	Выживаемость клеток, %
Хитозан	82
1:0.05	83
1:0.1	82
1:0.15	82
1:0.2	83
1:0.5	82
1:1	82

Термоиндикаторные свойства плёнок

Термоиндикаторы указывают на температурные условия, при которых ожидается порча продукта питания. В случае чувствительных к нагреванию продуктов, например, сыра Рикотта, эти показатели могут указывать, подвергался ли продукт воздействию неестественно высоких температур, а также продолжительности этого воздействия. Сыр Рикотта следует хранить при температуре 0–6 °C, а критическая температура его хранения составляет 8 °C. Полученные нанокомпозитные плёнки содержат умные наночастицы, которые изменяют цвет от бесцветного до темно-фиолетового при заданной температуре (8 °C) в течение заданного периода времени (70 мин). Температура и время достижения постоянного изменения цвета весьма вариабильны, и их можно варьировать в широких пределах для каждого конкретного пищевого продукта простым изменением соотношения метилцеллюлозы, ПЭГ, ацетата натрия и антицианидина. На **рис. 5** показано изменение цвета нанокомпозитной плёнки с **ХЗ/NPs** 1:0.2.

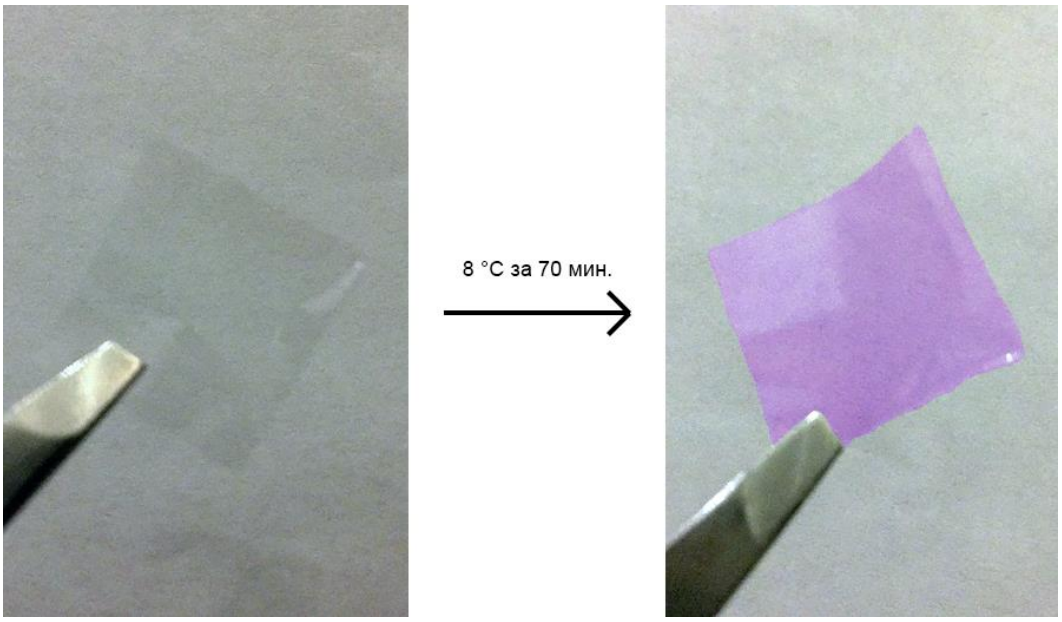


Рисунок 5 - Изменение цвета нанокомпозитной плёнки с **ХЗ/NPs** 1:0.2.

Эксперименты с сыром Рикотта

Для экспериментов с сыром была использована нанокомпозитная плёнка хитозана с **ХЗ/NPs** 1:0.2, которая продемонстрировала лучшие механические и барьерные свойства и высокую (хотя и не самую высокую) антибактериальную, антиоксидантную и УФ-защитную активность. В течение 30 дней хранения сыра Рикотта контролировалась титруемая кислотность, мезофильные, психротрофные и молочнокислые бактерии, а также цвет, запах, запах и текстура образцов сыра без покрытия и с покрытием. Результаты этого исследования представлены на **рис. 6** и **7**. Титруемая кислотность (**рис. 6**) образцов сыра без покрытия увеличивается в течение первых 20 дней, а затем остается на плато, в то время как титруемая кислотность образца сыра с покрытием остается на начальном уровне в течение первых 20 дней и только по истечении этого времени незначительно увеличивается. Эта различная тенденция в титруемой кислотности образцов сыра без покрытия и с покрытием обусловлена различными скоростями увеличения числа молочнокислых бактерий, которые продуцируют органические кислоты.

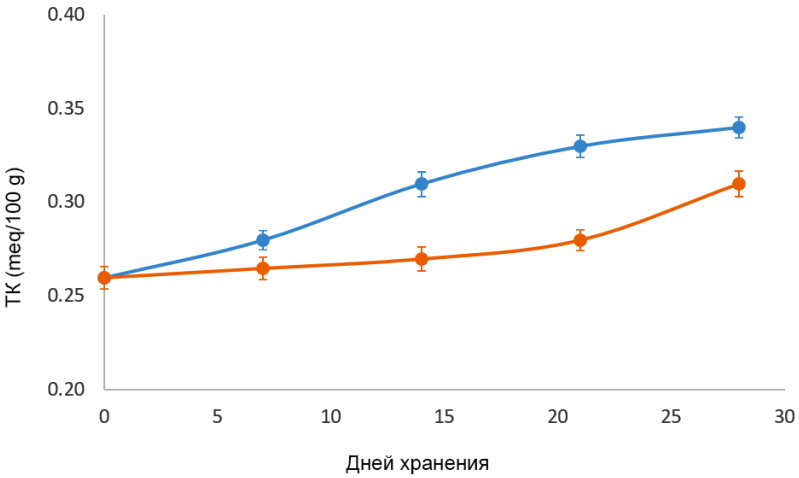


Рисунок 6 **-** Титруемая кислотность образцов сыра; **-●-** – непокрытые образцы сыра (контроль); **-●-** – покрытые образцы сыра.

Количество молочнокислых бактерий в образцах без покрытия увеличивается в течение первых 20 дней, что приводит к повышению титруемой кислотности, в то время как количество молочнокислых бактерий в образцах с покрытием остается на начальном уровне в течение первых 20 дней (**рис. 7**, A). Количество мезофильных и психротрофных бактерий также было значительно ниже в случае образцов с покрытием, и это можно объяснить антибактериальной активностью нанокомпозитной плёнки (**рис. 7**, B и C). В течение первых 20 дней не наблюдалось никакой разницы в цвете, запахе, запахе и текстуре образцов сыра без покрытия и с покрытием. Однако на 30-й день текстура, вкус и запах образцов с покрытием были оценены как «4 – отлично», тогда как образцы без покрытия были оценены как «2 – удовлетворительно».

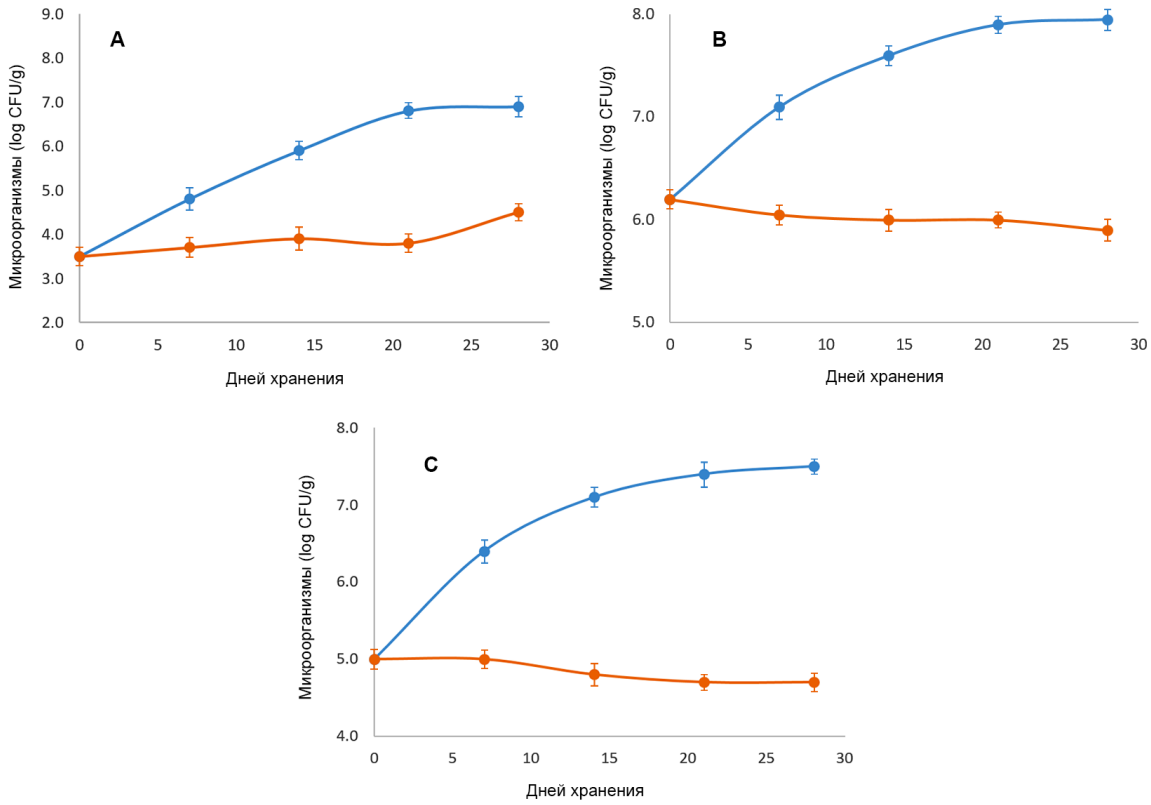


Рисунок 7**-** Влияние нанокомпозитного покрытия на продукцию молочной кислоты (A), рост мезофильных (B) и психротропных (C) бактерий при хранении сыра Рикотта при 4 °C; **-●-** – непокрытые образцы сыра (контроль); **-●-** – покрытые образцы сыра.

Изучение возможности миграции низкомолекулярных соединений из плёнки в сыр Рикотта

Чтобы оценить возможность миграции низкомолекулярных соединений (антоцианидин, ацетат натрия, галлотаннин) из плёнок в сыр с покрытием, был использован Miglyol 812 в качестве обычной модельной системы. Эта модельная система рекомендована FDA (Управление по контролю за продуктами и лекарствами, США) в качестве пищевого имитатора для мониторинга миграции химических соединений из пищевых покрытий в жирные пищевые продукты, такие как сыр [11]. Кусочки плёнок в Miglyol 812 перемешивались в стандартных условиях тестирования для изучения миграции, т.е. при 40 °C в течение 10 дней [11]. Смесь контролировали с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (способ ионизации – электроспрей) каждые 30 мин в течение 7 ч, а затем каждые 3 ч. Ни антоцианидин, ни ацетат натрия не были обнаружены в тестируемых смесях. Эти результаты указывают на то, что миграция антоцианидина или ацетата натрия из плёнок в сыр невозможна.

Однако масс-спектрометрия высокого разрешения (способ ионизации – электроспрей) выявила галлотаннин через 2 ч. Для количественной оценки миграции галлотаннина из плёнки был выполнен традиционный тест изучения высвобождения с использованием той же системы (Miglyol 812, 40 °C). Высвобождение галлотаннина контролировалось в течение 30 дней. Результаты теста на высвобождение показаны на **рис. 8**. Галлотаннин постепенно высвобождается из плёнки, и в течение всех 30 дней мониторинга наблюдается медленный рост высвобождения. Профиль высвобождения галлотаннина представляет собой важные экспериментальные данные, поскольку считается, что именно галлотаннин обеспечивает антиоксидантный эффект.

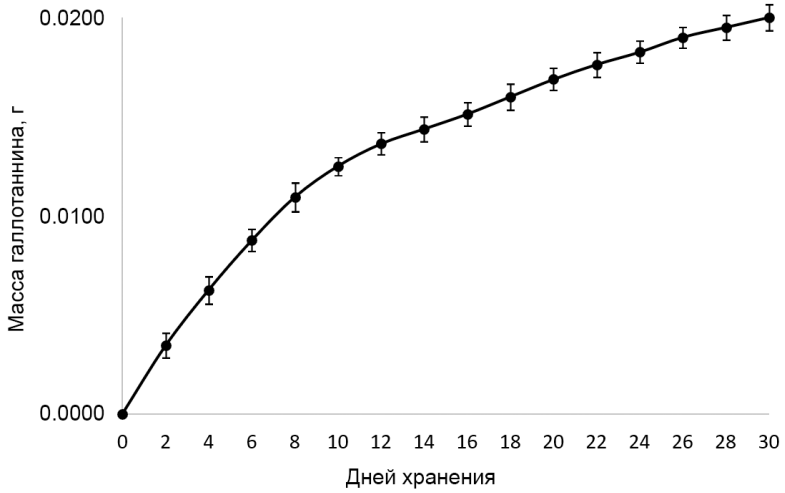


Рисунок 8 **-** Профиль высвобождения галлотаннина из нанокомпозитной плёнки с массовым соотношением **ХЗ/NPs** 1:0.2.

Заключение

Введение умных и активных наночастиц в матрицу хитозана позволяет значительно улучшить барьерные и механические свойства хитозановых плёнок, причём данный эффект достигает максимума при массовом соотношении хитозан:наночастицы 1:0.2. При увеличении количества наночастиц происходит агрегация, механические и барьерные свойства плёнок резко ухудшаются.

На основе выявленных закономерностей разработаны пищевые покрытия для сыра Риккота, продлевающие срок годности данного продукта и проявляющие термохромные свойства, что позволяет контролировать температурный режим хранения продукта. Разработанные покрытия представляют собой первый пример пищевых покрытий, в которых как активные, так и умные, а также во многом механические и барьерные, свойства обусловлены одними и теми же наночастицами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jalilzadeh A., Tuncturk Y., Hesari J. Extension Shelf Life of Cheese: A Review // International Journal of Dairy Science. – 2015. – V. 10. – P. 44-60.

2. Skorik Y. A., Kritchenkov A. S., Moskalenko Y. E., Golyshev A. A., Raik S. V., Whaley A. K., Vasina L. V., Sonin D. L. Synthesis of N-succinyl- and N-glutaryl-chitosan derivatives and their antioxidant, antiplatelet, and anticoagulant activity // Carbohydrate Polymers. – 2017. – V. 166. – P. 166-172.

3. Kritchenkov A. S., Egorov A. R., Dubashynskaya N. V., Volkova O. V., Zabodalova L. A., Suchkova E. P., Kurliuk A. V., Shakola T. V., Dysin A. P. Natural polysaccharide-based smart (temperature sensing) and active (antibacterial, antioxidant and photoprotective) nanoparticles with potential application in biocompatible food coatings // International Journal of Biological Macromolecules. – 2019. – V. 134. – P. 480-486.

4. Di Pierro P., Sorrentino A., Mariniello L., Giosafatto C., Porta R. Chitosan/whey protein film as active coating to extend Ricotta cheese shelf-life // Lwt - Food Science and Technology. – 2011. – V. 44. – P. 2324-2327.

5. Pereira de Abreu D. A., Cruz J. M., Paseiro Losada P. Active and Intelligent Packaging for the Food Industry // Food Reviews International. – 2012. – V. 28, № 2. – P. 146-187.

6. Ali S. W., Rajendran S., Joshi M. Synthesis and characterization of chitosan and silver loaded chitosan nanoparticles for bioactive polyester // Carbohydrate Polymers. – 2011. – V. 83, № 2. – P. 438-446.

7. Hosseini S. F., Rezaei M., Zandi M., Farahmandghavi F. Preparation and Characterization of Chitosan Nanoparticles-Loaded Fish Gelatin-Based Edible Films // Journal of Food Process Engineering. – 2016. – V. 39, № 5. – P. 521-530.

8. Qi L., Xu Z. Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – V. 251, № 1. – P. 183-190.

9. Sayyar S., Murray E., Thompson B. C., Chung J., Officer D. L., Gambhir S., Spinks G. M., Wallace G. G. Processable conducting graphene/chitosan hydrogels for tissue engineering // Journal of Materials Chemistry B. – 2015. – V. 3, № 3. – P. 481-490.

10. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay // Free Radic Biol Med. – 1999. – V. 26, № 9-10. – P. 1231-1237.

11. Bhunia K., Sablani S. S., Tang J., Rasco B. Migration of Chemical Compounds from Packaging Polymers during Microwave, Conventional Heat Treatment, and Storage // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2013. – V. 12, № 5. – P. 523-545.

Глава 40 ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ СПЕКАНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ИХ СВОЙСТВА

Урбанович В. С.
ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,
г. Минск, Беларусь
urban@physics.by

Введение. Основная проблема консолидации порошковых наноструктурных материалов - обеспечение полного уплотнения и сохранение нанокристаллической структуры, то есть, сохранение размера зерна, присущего исходному нанопорошку. Обычные температурные режимы спекания и горячего прессования неприемлемы вследствие интенсивного протекания процессов рекристаллизации. В настоящее время наиболее перспективными и универсальными для получения порошковых нанокристаллических материалов являются высокоэнергетические методы консолидации. К ним относятся различные варианты статических и динамических методов высоких давлений (обычная техника высоких давлений и температур, горячая ковка и горячее выдавливание, прессование взрывом или спекание в ударных волнах), а также электроразрядное спекание [1,2].

Среди вышеуказанных наибольшее распространение в научно-исследовательской практике и в промышленности получили статические высокие давления и спекание в ударных волнах [3-6]. Широко известно успешное использование этих методов для создания сверхтвердых материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора [6,7]. Весьма эффективно использование высоких давлений для получения керамических тугоплавких материалов, поскольку достижение высокой плотности без применения активирующих добавок может обеспечить максимальную реализацию потенциально высоких физико-механических свойств исходных веществ в спеченном изделии [8].

Уже первые эксперименты [9-16] по консолидации ультрадисперсных порошков (УДП) в условиях высоких давлений позволили выявить многие важные закономерности. Хотя информации по использованию этих методов для получения нанокристаллических материалов (НМ) не так уж много, количество публикаций на эту тему с каждым годом увеличивается. Часть информации о консолидации УДП при высоких давлениях содержится в обзорах [1,2,17,18], посвященных получению и свойствам НМ на основе тугоплавких соединений. Большинство работ относится к динамическим методам компактирования УДП [19-27]. Частично информация о применении динамических высоких давлений для спекания нанопорошков тугоплавких соединений содержится в обзоре [28]. Однако в последние годы получен ряд интересных результатов и с использованием статических высоких давлений. В частности, показана возможность создания тугоплавких НМ с повышенной твердостью [29-37]. В связи с перспективностью использования высоких давлений для получения новых НМ на основе тугоплавких соединений, которые могут найти применение в различных областях, представляется целесообразной систематизация уже имеющихся результатов по влиянию статических высоких давлений и температур на структуру и свойства таких материалов.

Свойства нанопорошков тугоплавких соединений. Нанопорошки имеют свои специфические особенности. Отметим лишь некоторые из них. Они отличаются от обычных порошков морфологией, составом поверхностных слоев, агломерируемостью, высоким содержанием адсорбированных газов и поведением при прессовании и спекании.

Максимальные размеры частиц УДП составляют не более 100 нм. При этом доля поверхностных атомов в частицах УДП может достигать нескольких десятков процентов. Например, по данным [38, 39] в УДП с частицами размером ~ 10 нм приблизительно 30% атомов находится на поверхности частиц, что сказывается в

нарушении симметрии в распределении сил и масс по сравнению с объемом. Поскольку атомы на поверхности имеют соседей только с одной стороны, их равновесие нарушается и происходит структурная релаксация, которая приводит к смещению межатомных расстояний в слое толщиной 2-3 нм. Поэтому поверхностные слои частиц растянуты, в то время как внутренние сжаты [40]. Диапазон значений удельной поверхности может быть в интервале от нескольких единиц до нескольких сотен квадратных метров на грамм в зависимости от размера частиц и вида материала.

Морфология частиц нанопорошков может быть различной, в зависимости от методов их получения. Однако наиболее часто в малых частицах реализуются огранки, характерные для ГЦК- и ГПУ-решеток, поскольку эти плотноупакованные структуры обладают минимальной поверхностной энергией [38]. Исследованиями структуры нанопорошков методами рентгено-, нейтроно- и электронографии установлено, что многие соединения (например Si_3N_4, Al_2O_3, SiC, TiB_2 и др) могут находиться в аморфном состоянии. Размер частиц влияет на период и микродеформацию (искажения) решетки [1].

Частицы нанопорошка характеризуются повышенным значением среднеквадратичных смещений атомов относительно положения в узлах кристаллической решетки по сравнению со значениями, наблюдаемыми для массивных кристаллов. Это обстоятельство обусловливает известный эффект понижения температуры плавления малых частиц и повышенную диффузионную подвижность в них атомов за счет снижения энергии активации диффузионных процессов высокодисперсной системы [41]. Для многих малых частиц УДП как металлических, так и тугоплавких соединений обнаружен эффект уменьшения периода решетки, Это связывается с проявлением капиллярного сжатия, которое может быть весьма значительным, Например, по оценке [1] для частиц размером ~10 нм при поверхностном натяжении ~ 2Н/м капиллярное давление может составлять около 1 ГПа, что может вызывать деформацию ~ 10^3 нм. Несомненно, что капиллярное сжатие будет оказывать значительное влияние на механизмы консолидации нанопорошков, особенно при высоких давлениях.

Еще одной важной особенностью является отличие стехиометрического состава УДП. Например, для УДП графитоподобного BN характерно более низкое атомное отношение [N]/[B] и меньшая концентрация электронов в единице объема [1, 42].

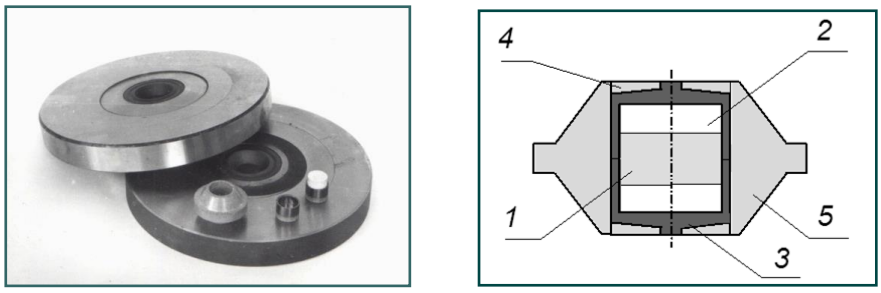
Таким образом, основной строительный материал для создания порошковых нанокристаллических материалов - ультрадисперсные порошки являются неравновесными объектами, поскольку находятся в активированном состоянии, т.е. обладают значительным запасом избыточной поверхностной энергии, а также энергии дефектов кристаллической решетки.

Аппаратура для спекания керамических материалов при высоких давлениях. Структура и свойства наноматериалов, спеченных при высоком давлении, определяются как термодинамическими условиями их спекания (давление, температура), так и кинетическими параметрами (временем их воздействия, а также характером их изменения в процессе спекания). При этом термодинамические параметры спекания обеспечиваются характеристиками аппаратов высокого давления, а кинетические параметры спекания в значительной степени определяются возможностями системы управления РТ-условиями в зоне спекания. Учитывая высокую скорость протекания процессов консолидации нанопорошков при высоких давлениях, особое значение имеет точность задания и регулировки температуры и давления в процессе спекания.

Рисунок 1 - Прессовая установка ДО137А усилием 5 МН,
оснащенная компьютерной системой управления режимами спекания

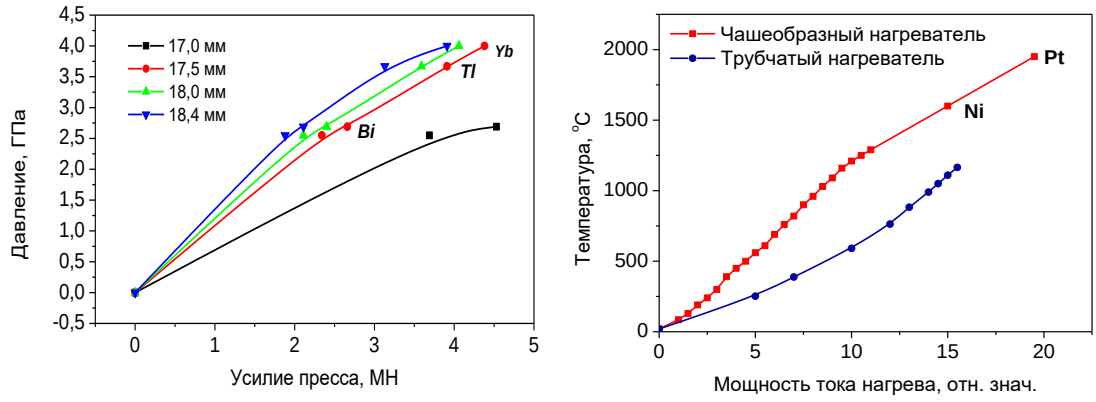
Для исследования процессов консолидации нанопорошков тугоплавких соединений под высоким давлением, нами использовалась прессовая установка ДО 137А усилием 5 МН, оснащенная компьютерной системой управления режимами спекания [43] (рис. 1), и модернизированное устройство высокого давления типа "наковальни с углублениями" [44] (рис. 2а). Оно позволяет производить спекание образцов диаметром до 10 мм при давлениях до 4 ГПа и температурах до 2200 ° С.

В состав реакционной ячейки входят контейнер из литографского камня, нагреватели-токовводы из графита, торцевые прокладки из гексагонального нитрида бора и спекаемая заготовка (рис. 2б). Все элементы реакционной ячейки изготавливаются методами порошковой металлургии, поэтому процесс их прессования поддается автоматизации. Прессование производится в стальных пресс-формах из закаленной стали ШХ-15, либо ХВГ. Калибровочные кривые устройства высокого давления по давлению и температуре представлены на рис. 3.



а б

Рисунок 2 - Вид блок-матриц ВС-021(*а*) для работы на прессовой установке
усилием 5 МН и реакционной ячейки (*б*) для спекания порошков тугоплавких соединений:
1 - спекаемый образец ∅ 5-10 мм х 2-5 мм; 2 - торцевые прокладки из гексагонального нитрида бора; 3 - графитовый нагреватель; 4 - теплоизолирующие прокладки; 5 – контейнер



а б

Рисунок 3 - Калибровочные кривые АВД ВС-021 по давлению при различной высоте контейнера (*а*) и температуре при различной конструкции нагревателя (*б*).

Калибровка АВД по давлению (рис. 3а) осуществлялась по общепринятой методике при комнатной температуре по фазовым переходам в металлах-реперах Bi_{I-II}, Bi_{II-III}, Tl_{II-III} и Yb_{II-I}, $_{II-III}$, происходящим соответственно при давлениях 2,55; 2,65; 3,67и 4,0 ГПа [45]. Указанные вещества в виде проволочек располагали в осевом отверстии фторопластового диска диаметром 13 мм и толщиной 2 мм, с обоих торцов которого устанавливались графитовые пробки. При сжатии устройства фиксировалось изменение электрического сопротивления металлов реперов. Калибровка по температуре (рис. 3б) производилась по показаниям термопары хромель-алюмель, вводимой внутрь реакционной ячейки через отверстия в контейнере в зазор между матрицами, и по точкам плавления *Ni* и *Pt* [45].

Консолидация микро- и нанопорошков под высоким давлением. Важную роль в процессе формирования структуры материала, спекаемого в условиях высоких давлений и температур, играет стадия сжатия порошка в аппарате высокого давления, предшествующая нагреву. Она во многом определяет последующий процесс спекания. Информация о состоянии поверхности частиц, о степени их деформации в местах контакта в зависимости от размера частиц и скорости нагружения представляет большой научный и практический интерес для разработки технологий получения материалов с заданными свойствами. Однако процессы уплотнения порошков тугоплавких соединений в условиях высоких давлений еще недостаточно изучены [46-49].

В ряде работ [42,50,51] было показано, что в процессе консолидации обычных порошков при высоких давлениях происходит интенсивное разрушение их частиц и зерен. Увеличение плотности прессовок связано с проскальзыванием частиц и размещением более мелких продуктов дробления в межчастичных порах. Эти процессы особенно характерны для хрупких керамических порошков. Консолидация металлических порошков происходит в значительной степени за счет пластической деформации частиц [52].

Заметная пластичность в хрупких материалах при нормальных температурах может реализоваться уже при давлениях более 10^{-3} K, где K - модуль сжимаемости [53]. Учитывая, например, что для TiN величина K=280,17 ГПа [54], получим, что пластическую деформацию следует ожидать уже при давлениях около 0,3 ГПа. Соответственно, для алмаза эти величины будут равны 442,43 ГПа [15] и 0,4 ГПа .

В [55] была установлена линейная зависимость искажений решетки от давления при статическом сжатии (P=1,5-5,5 ГПа) порошка AlN с распределением частиц от субмикронного до сотен микрон. Экстраполяция прямой к нулевому значению деформаций решетки приводит к величине давления 0,6 GPa, хорошо согласующейся с переходом хрупкость-пластичность для AlN. Было показано [55], что искажения решетки при динамическом сжатии значительно больше, чем при статическом для одинаковой плотности и с увеличением скорости нагружения возрастают. При этом размер кристаллитов после ударного сжатия составлял ~100 нм.

Таким образом, консолидация обычных микропорошков при высоких давлениях сопровождается хрупкой и пластической деформацией частиц, в результате которой система становится еще более дисперсной. Однако применительно к УДП при компактировании их при высоких давлениях информация более скудна [50, 56].

Основные особенности консолидации УДП определяются свойствами их частиц и обусловлены главным образом высоким значением поверхностной энергии, связанной с большой удельной поверхностью частиц порошка. В [1, 16, 18, 38, 49] на примере Si_3N_4и TiN показано, что с уменьшением размера частиц порошка уплотняемость при прессовании существенно снижается. Влияние дисперсности проявляется в широком, до нескольких гигапаскалей, диапазоне давлений. При этом, используя даже такие высокие давления, как 7-9 ГПа достичь теоретической плотности не удается. В лучшем случае для УДП TiN максимальная величина относительной плотности составляет около 0,85.

Особенностью консолидации нанодисперсных порошков при высоких давлениях является то, что поверхности частиц трансформируются в границы зерен

консолидируемого материала. Под действием давления изменяется состояние атомов на границах. Они находятся в нестабильном состоянии. Границы отличаются низкой атомной плотностью и высокой атомной энергией [57]. Поскольку в нанокристаллическом материале границы занимают большой объем состояние граничных атомов оказывает существенное влияние на структуру и свойства нанокристаллического материала. При этом для нанодисперсных порошков хрупких материалов так же, как и для обычных порошков [42, 51, 58] при обработке высоким давлением наблюдается измельчение структуры. Например, согласно [56] после компактирования нанодисперсного порошка $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.99}Fe_{0.1}O_3$ при давлении 4,5 ГПа средний размер кристаллитов уменьшается от 30 до 18 нм для направлений [110] и [111] и от 24 и 20 нм до 10 нм для направлений[100] и [211] соответственно. При этом возникают две ситуации: большая частица дробится на много более мелких или многие кристаллиты объединяются в малую частицу.

Плотность образцов, компактированных из нанопорошков при высоких давлениях зависит также от скорости нагружения и времени выдержки под давлением. При фиксации давления плотность продолжает расти при постоянном давлении. Авторы [59] наблюдали этот эффект как для металлических (Fe, Ni), так и для керамических (Si_3N_4, TiN) порошков с размером частиц 15-20 нм. При этом относительное изменение плотности в течение 3-х часовой выдержки под давлением может достигать 5 % (Si_3N_4) при давлении 0,5 ГПа. С увеличением давления до 5 ГПа прирост плотности под давлением уменьшается до 0,8 %. Было установлено, что скорость аномальной релаксации плотности таких порошковых компактов при высоком давлении не зависит от материала порошка. Это согласуется с выводами о том, что поведение порошковых тел при прессовании определяется преимущественно дисперсностью и морфологией частиц, а роль природы химической связи в значительной степени нивелирована [60]. Для TiN (20 нм) было исследовано изменение плотности порошкового компакта в зависимости от времени при различных скоростях нагружения dP/dt=0,1 и 0,01 ГПа/мин. В результате было установлено, что для большей скорости нагружения прирост плотности прессовки после фиксации давления больше. Более высокая скорость сжатия при магнитно-импульсном прессовании также обусловливает более высокую плотность компакта из УДП Al_2O_3 по сравнению со стационарным прессованием [26]. Такая же закономерность наблюдается и для обычных порошков [61].

Таким образом, процесс компактирования УДП при высоких давлениях без нагрева сопровождается, также как и для обычных порошков, пластической деформацией. Прессованные образцы характеризуются измельчением микроструктуры (уменьшением размеров кристаллитов). Более низкая прессуемость УДП обусловлена более высоким уровнем межчастичного трения. При этом роль природы химической связи в значительной степени нивелирована [60]. Влияние дисперсности проявляется в широком интервале давлений. Увеличение давления прессования более 4-5 ГПа не приводит к увеличению плотности более 0,85-0,9 [11, 49].

Ранее на примере микропорошков диборида и нитрида титана нами было показано, что основное уплотнение микропорошков происходит уже в начальной стадии их сжатия, а увеличение скорости сжатия позволяет завершить процесс при более низком давлении [62].

Оценка уплотняемости нанопорошков тугоплавких соединений под действием высокого давления также производилась в соответствии с методикой [62] по изменению их электрического сопротивления непосредственно в процессе нагружения при давлениях до 4 ГПа. В качестве исходных использовались нано- и микропорошки TiB_2 (5 и 130 мкм), TiN (55 нм и 160 мкм), TiN-23 масс. % TiB_2 (30 нм), TiCN (50 нм) [63, 64]. Результаты исследований представлены на рисунке 4 и в таблице 1.

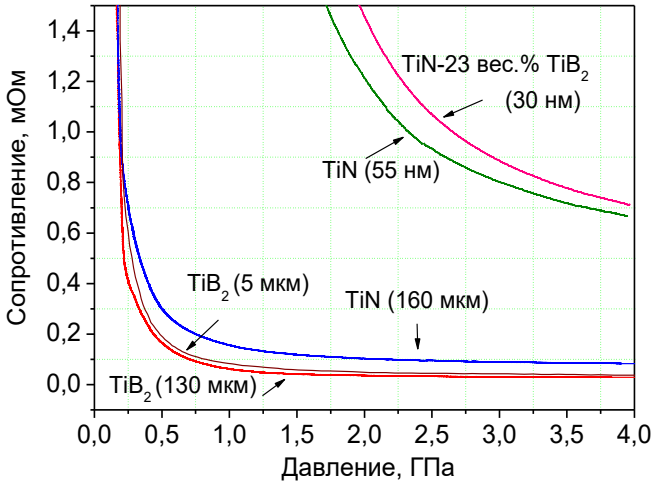


Рисунок 4 – Зависимость электрического сопротивления нано- и микропорошков тугоплавких соединений от давления [65]

Таблица 1 – Величина усадки порошков после обжатия при давлении 4 ГПа

Порошок	Средний размер частиц	Объем порошка, мм^3		Усадка, %
		До обжатия	После обжатия	
TiB_2	5 мкм	224,6	163,9	27
TiB_2	130 мкм	224,6	122,3	46
TiN	160 мкм	224,6	115,2	49
TiN	55 нм	224,6	102,1	55
TiC	1 мкм	224,6	153,9	~10
TiCN	50 нм	224,6	99,8	~28
TiN–TiB_2	30 нм	224,6	105,6	53

Как видно из рис. 4, уплотнение микропорошков в камере высокого давления происходит в две стадии. На первой, с увеличением давления до 1,5-2,5 ГПа, наблюдается резкое падение их электрического сопротивления, а на второй, при более высоких давлениях – его монотонное уменьшение. При этом характер изменения электрического сопротивления микро- и нанопорошков в зависимости от давления различен и для микропорошков его величина на порядок ниже. Существенное уменьшение электрического сопротивления микропорошков в диапазоне давлений 0-2 ГПа связано со стадией их активного уплотнения за счет дробления и перегруппировки частиц, а дальнейшее монотонное уменьшение вплоть до давления 4 ГПа – с их деформацией и ростом площади контактов между частицами. Для нанопорошков указанные закономерности менее выражены вследствие их большей удельной поверхности и величины поверхностного трения в процессе сжатия в камере высокого давления. Поэтому различие между первой и второй стадией уплотнения не такое резкое, как для микропорошков. Это свидетельствует о различных механизмах их уплотнения. В отличие от микропорошков уплотнение нанопорошков может происходить только за счет взаимного проскальзывания частиц. Например, для алмазных порошков показано [66, 67], что при размерах частиц менее 2 мкм они не разрушаются при уплотнении под давлением 8 ГПа.

Измерение геометрических размеров порошковых прессовок до и после обжатия в АВД показало (табл. 1), что наибольшей усадкой отличаются порошки TiB_2 (130 мкм), TiN (160 мкм) и TiCN (50 нм), а наименьшей - TiB_2 (5 мкм) и TiC (1 мкм). Поэтому можно предположить, что существует некий интервал дисперсности при переходе от микро- к наноуровню, когда порошковая прессовка обладает наибольшей прочностью и упругостью.

Конечные значения электрического сопротивления всех исследованных порошков при максимальном давлении 4 ГПа коррелируют с литературными данными [68]. При этом электрическое сопротивление микропорошков возрастает в ряду диборид – нитрид – карбид. С увеличением степени дисперсности и удельной поверхности порошка его электрическое сопротивление повышается вследствие увеличения контактного сопротивления на границах между частицами.

Спекание при высоких статических давлениях. В настоящее время имеется не так много данных о свойствах нанокристаллических материалов на основе тугоплавких соединений, полученных спеканием нанопорошков при высоких статических давлениях. Часть информации по этому вопросу содержится в обзорах [1,2]. Одни из первых результатов в этом направлении получены в работах [9, 16, 69].

Интересные данные получены в работе [9] при спекании нанопорошка TaC с размером частиц 28 нм под высоким давлением в диапазоне 1,5-4,5 ГПа. Процедура приготовления образцов включала медленное нагружение давлением, затем быстрый нагрев, выдержку в течение 5-15 мин при температурах 1100-1400 ^{o}C, охлаждение до 700 ^{o}C и разгрузку со скоростью 5 т/мин, а затем окончательное охлаждение. Одной из проблем спекания под высоким давлением является расслаивание полученных образцов вследствие высоких внутренних напряжений. Предотвращение такого расслаивания и достигалось разгрузкой при 700 ^{o}C [9]. Исследованиями зеренной структуры полученных образцов с помощью просвечивающего электронного микроскопа установлено отсутствие роста зерен ниже температурного порога и влияние давления на уменьшение роста зерен. С увеличением давления рост зерен уменьшается. Авторам [9] удалось получить высокоплотные нанокристаллические образцы TaC с размером зерна 20 нм и твердостью 22,5 ГПа при нагрузке 1Н, более высокой, чем у монокристалла.

В работе [46] исследована консолидация нанопорошков нитрида титана с размером частиц 70 и 80 нм при комнатной температуре различными методами компактирования: обычным прессованием, магнитоимпульсным прессованием, высоким статическим давлением до 7 ГПа. Отмечается, что даже использование такого высокого давления не позволяет добиться относительной плотности образцов выше 0,8-0,85. Однако даже небольшого нагрева (800 ^{o}C) при давлениях 5-7 ГПа оказалось достаточно для увеличения относительной плотности нанодисперсного TiN с 0,85 до 0,95.

В развитие этих исследований в работах [28-33, 36] изучена консолидация нанопорошка TiN (d=80 нм) и композиций TiN-TiB_2. Было показано [29], что применение давлений около 4 ГПа при температурах 1200-1400 ^{o}C позволяет получить малопористые образцы (1-2 %) с размером зерна около 50 нм и твердостью около 30 ГПа, что в 1,5-2 раза выше, чем в случае обычного спекания и горячего прессования [2].

На рис. 5 показано изменение относительной плотности, твердости и модуля упругости нанокристаллического TiN (80 нм) в зависимости от температуры спекания при давлениях 4 и 7,7 ГПа [30]. Для сравнения показаны также данные для спекания без давления [70]. Видно, что использование давления 4 ГПа приводит к снижению температуры активного уплотнения на 600-800 ^{o}C. В случае спекания без давления уплотнение начинается только при $T>1050$ ^{o}C. Очевидно также, что дальнейшее повышение давления не так эффективно, в особенности для значений плотности выше 0,98. Некоторая остаточная пористость, около 1-3 %, имела место в наших высокоплотных образцах. Эти поры являются закрытыми и их присутствие рассматривается в связи с влиянием газов, вероятно азота, обусловленного началом диссоциации TiN (80 нм). Следует отметить, что теоретическое значение плотности было определено, как 5,35 г/см^3 по данным рентгеновской дифракции и химического анализа.

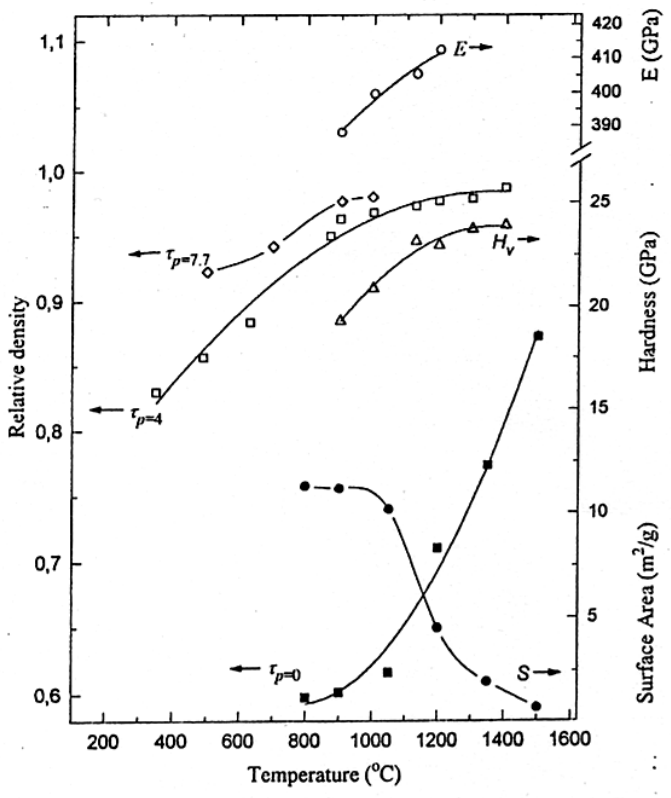


Рисунок 5 – Влияние температуры на относительную плотность $\tau_{p=4}$ и $\tau_{p=7}$, микротвердость H_V, модуль упругости E при высоком давлении спекания и на относительную плотность $\tau_{p=0}$ и удельную поверхность S при спекании без давления TiN(80) [30]

Как видно из рис. 5 модуль упругости и микротвердость образцов, полученных при давлении 4 ГПа, изменяются практически монотонно вместе с плотностью. Рассмотрим абсолютные значения этих характеристик. Применительно к модулю упругости полученные данные близки к таковым для плотных образцов (435-440 ГПа) [71], и некоторое отличие может быть связано с влиянием пористости. Следует отметить величину модуля сдвига G и соотношение Пуассона (ν). Так, для образцов, полученных при T=900 ° С (τ~0,96) и при T=1200 °С (τ~0,98) эти характеристики были G=163±3 ГПа, ν=0,195±0,003 и G=173±3 ГПа, ν=0,191±0,003 соответственно.

Тот факт, что в интервале 1130-1400 ° С изменения микротвердости не происходит, связывается с конкуренцией между уменьшением пористости и процессом рекристаллизации. Представляется важным сравнить наши результаты по уплотнению и твердости с некоторыми литературными данными для материалов TiN. Такое сравнение приведено в таблице 2.

Таблица 2 - Условия получения и свойства высокоплотных материалов из TiN

Размер частиц *d*, нм	*T* , °С	*P* , ГПа	Отн. плотность τ	Размер кристаллитов, нм	H_V, ГПа	Источник
~40	1500	0,04	0,96	~10^4	23	[72]
~90	1600	0,2	0,985	-	-	[73]
~1000	2100	0,14	~0,94	~10^4	10-11	[74]
~40	1300	-	~0,99	~200	10	[75]
~30*	1400	5	~0,95	100-1000	19	[76]
~80	1130-1400	4	0,97-0,99	65-75	23,5-24	Наши данные

* *Композиция TiN + 30 масс. % TiB_2.*

Не так легко сравнить эти данные, поскольку они отличаются временем получения, различными методами измерения H_V *и L* и т.д. Однако данные таблицы свидетельствуют о том, что имеющееся некоторое различие в результатах по H_V *и L* может быть связано с различными методами измерения в работах [72-76]. В то же время, следует заметить, что наши результаты по твердости выше, чем для традиционных и горячепрессованных материалов из TiN. Анализ имеющейся информации по твердости компактных материалов TiN [71] также свидетельствует, что она не превышает 20-22 ГПа.

Рентгеноструктурный анализ показал наличие только одной фазы в спеченных образцах. Установлено, что после термобарической обработки при давлении 4 ГПа и температурах 1130-1400 °С размер кристаллитов и величина внутренних микронапряжений, определенных по уширению линии (422) по методу [77] составляли 65-75 нм и $(2,2\text{-}2,7)\cdot10^{-3}$ соответственно. Эти параметры тонкой структуры TiN достаточно хорошо согласуются с результатами для УДП TiN после обработки давлением 6 ГПа при комнатной температуре [78].

На основе данных табл. 2 можно сделать заключение, что наши режимы спекания при высоком давлении обеспечивают в основном сохранение нанокристаллической структуры УДП TiN. В то же время исследование структуры спеченных образцов нитрида титана с помощью оптической микроскопии показало наличие включений, размер которых варьировался от одного до нескольких мкм, но большая часть из них имела размеры 2-5 мкм. Твердость включений была ниже, чем для основной фазы и составляла 10-20 ГПа. Наибольшие включения имели наименьшие значения твердости. Исходный УДП TiN (80 нм) имел некоторое количество крупных частиц. Поэтому наличие включений в спеченных при высоком давлении образцах может быть обусловлено присутствием таких частиц. Исследования структуры образцов с помощью ПЭМ показали наличие двух типов кристаллитов с размерами 50-100 нм и ~700 нм соответственно, что согласуется с выше приведенными данными. Ни в зеренных границах, ни в тройных стыках зерен новых фаз обнаружено не было.

Результаты исследования свойств образцов, полученных из более дисперсного порошка TiN (40 нм), приготовленного методом механического легирования, представлены на рис. 6-8 и в табл. 3.

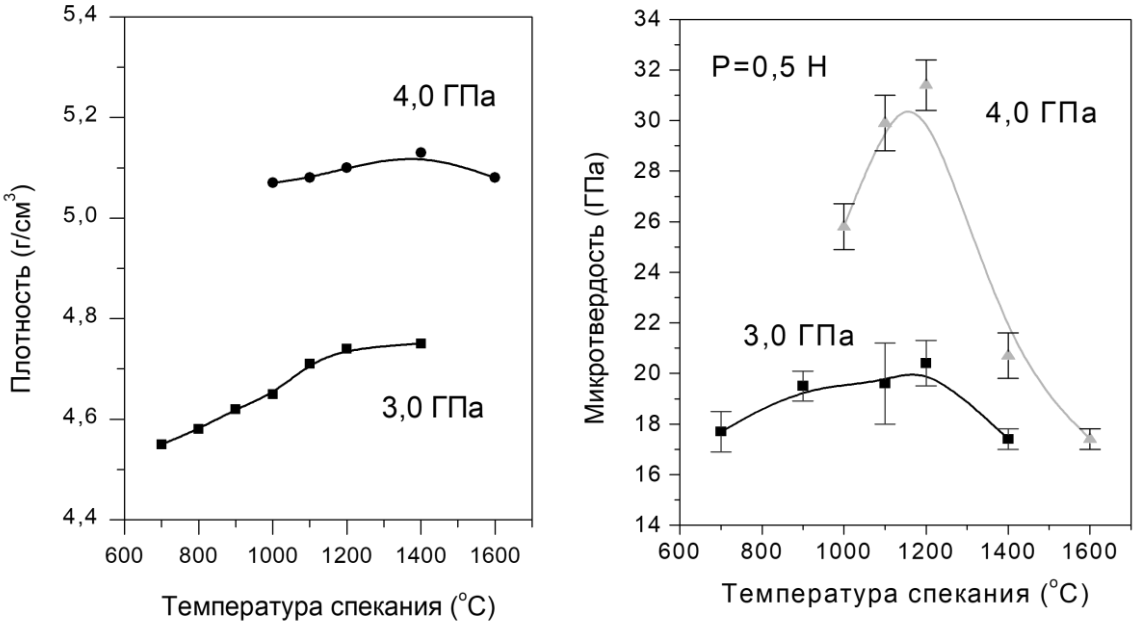


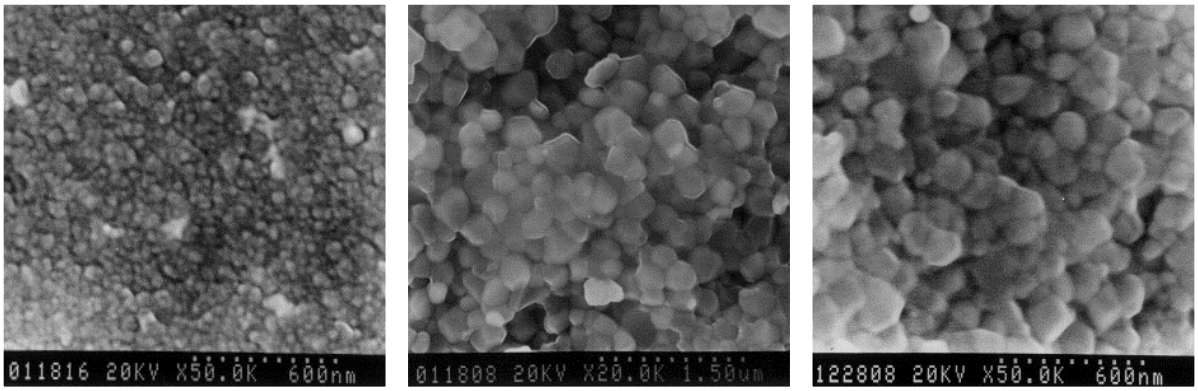
Рисунок 6 - Зависимость плотности и микротвердости образцов TiN(40) от температуры и давления спекания [37]

Таблица 3 - Свойства образцов TiN (40) (ρ - плотность, *W* – полуширина линии (422);

α - параметр решетки; *L* – размер кристаллитов)

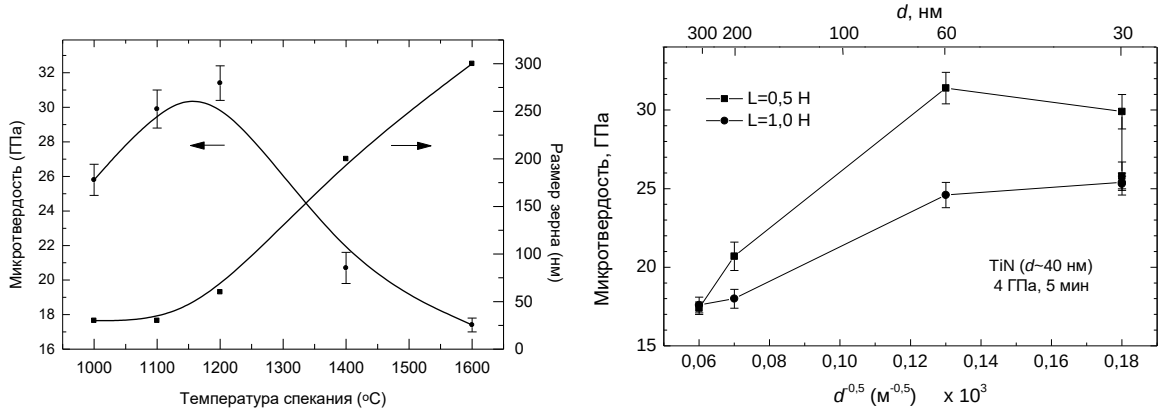
Температура, °С	ρ, г/см^3	$W_* 10^3$, рад	α, нм	*L*, нм
1000	5,07	10,5	$0{,}4230_6$	~30
1100	5,08	11,6	$0{,}4230_3$	~30
1200	5,10	10,5	$0{,}4234_1$	~60
1400	5,13	8,1	$0{,}4249_6$	~200
1600	5,08	7,6	$0{,}4248_5$	~300

Как следует из этих данных плотность и твердость образцов TiN (40 нм), спеченных при более высоком давлении 4 ГПа, значительно выше. При этом характер изменения плотности от температуры спекания для обоих давлений различен. В отличие от давления 3 ГПа, для которого характерно монотонное возрастание плотности с увеличением температуры спекания, плотность для 4 ГПа имеет максимум при температуре 1400 ° С (табл. 3). Для давления 4 ГПа, однако, диапазон изменения плотности в исследованном интервале температур спекания уже. Это можно объяснить более высокой степенью уплотнения заготовки при сжатии. Очевидно, что более высокая плотность образцов, спеченных при давлении 4 ГПа, частично обусловлена и вакуумным отжигом.



а б в

Рисунок 7 – Микроструктура образцов TiN(40), спеченных при давлении 4 ГПа и различных температурах, °С: а –1200, б –1400, в –1600 [37]



а б

Рисунок 8 – Зависимости микротвердости и размера зерна образцов из порошка TiN (d_s ~ 40 нм) от температуры спекания при давлении 4 ГПа (а) и микротвердости при различной нагрузке от размеров кристаллитов (б) [80]

В отличие от плотности, зависимость микротвердости от температуры спекания для обоих давлений имеет одинаковый вид с максимумом при температуре 1200° С (рис. 6б). Однако для давления 3 ГПа максимум является более размытым. Темп возрастания микротвердости образцов с увеличением температуры спекания при давлении 4 ГПа выше, чем при давлении 3 ГПа. Это связано с более высокой плотностью спеченных образцов. Этим же обусловлен более широкий диапазон изменения микротвердости для температур более 1200 ° С.

Повышение микротвердости с увеличением температуры спекания связано с возрастанием плотности спеченных образцов, а ее уменьшение при дальнейшем увеличении температуры спекания может быть обусловлено рекристаллизацией, в процессе которой происходит уменьшение внутренних напряжений. Для более плотных образцов (Р=4 ГПа) характер выявленной зависимости более выражен.

Из рис. 6а видно, что с увеличением температуры спекания до 1400 ° С плотность образцов TiN возрастает, достигая насыщения, а затем при температуре 1600° С резко снижается. С увеличением температуры до 1200 ° С наблюдается также возрастание микротвердости и ее снижение при увеличении температуры до 1600 ° С. При этом наблюдается симбатное изменение полуширины рентгеновской линии (422) на дифрактограммах спеченных образцов TiN (табл. 3). Характерной особенностью является то, что уменьшение микротвердости с увеличением температуры спекания начинается при более низкой температуре (1200 ° С), чем достигается максимальное значение плотности (1400 -1500 ° С). Симбатное изменение микротвердости и полуширины линии (422) свидетельствует о том, что увеличение микротвердости сопровождается деформацией кристаллической решетки, которая обусловлена повышением уровня внутренних напряжений в образце. Уменьшение микротвердости связано с началом рекристаллизационных процессов и снятием внутренних напряжений. Микроструктура образцов, спеченных при температурах выше 1200° С характеризуется наличием макротрещин. Образцы с максимальной твердостью отличаются беспористой микроструктурой.

Следует отметить, что теоретическое значение плотности, рассчитанное по данным рентгеноструктурного и химического анализов оказалось равным 5,48 г/см^3. Параметр решетки TiN, рассчитанный по линии (422), возрастает с увеличением температуры спекания. Это может быть связано как с примесью кислорода, так и с изменением содержания азота.

Тот факт, что максимальные значения твердости выше представленных на рис. 5 и в табл. 2 (23,5-24 ГПа) [30] для порошка TiN с большим размером частиц (80 нм) можно связать с более дисперсной структурой этих образцов, что согласуется с данными работы [31].

Анализ микроструктуры образцов, полученных из порошка TiN (40 нм) при давлении 4 ГПа и различных температурах (рис. 7), свидетельствует о протекании интенсивной динамической рекристаллизации в нитриде титана при температурах спекания более 1200° С. При этом средний размер кристаллитов возрастает от ~ 60 нм при температуре 1200° С до ~300 нм при температуре 1600° С, а микротвердость снижается (рис. 8а). Характерным является наличие интеркристаллитного излома для нанокристаллического нитрида титана. Зависимость микротвердости керамических образцов, спеченных из порошка TiN (40), от размера кристаллитов для нагрузок 0,5 и 1,0 Н представлена на рис. 8б. Видно, что с увеличением размера зерна более 60 нм ее величина быстро снижается, причем более значительно для меньшей нагрузки. Для образцов с размером кристаллитов ~ 300 нм микротвердость от величины нагрузки не зависит. Это может свидетельствовать о том, что вклад границ в показатели микротвердости керамических образцов становится менее значительным. Следовательно, в данном случае повышенная микротвердость нанокристаллического материала обусловлена как размером кристаллитов, так и состоянием зеренных границ.

Интересно отметить, что значение микротвердости образцов нитрида титана с размером кристаллитов ~300 нм (температура спекания 1600° С) совпадает со значением микротвердости образцов $TiN_{1,0}$, полученных в работе [79] сквозным

насыщением титана азотом. Поэтому можно предположить, что состав полученных при этой температуре образцов нитрида титана полностью соответствует стехиометрическому $TiN_{1,0}$.

Как следует из приведенных данных, консолидация нанодисперсного нитрида титана при высоких давлениях и температурах 1100-1400 ° С позволяет получить нанокристаллическую керамику с высокими показателями твердости, превышающими значения твердости обычного поликристаллического беспористого нитрида титана [79] примерно в 1,5-2 раза. С уменьшением размера частиц исходного порошка в исследуемом диапазоне температур спекания микротвердость керамических образцов нитрида титана возрастает.

На рис. 9 представлена зависимость микротвердости образцов от температуры спекания для нанопорошков TiN с размером частиц 40 и 80 нм. Для сравнения на нем также представлены и результаты изменения микротвердости нитридной фазы композита TiN/TiB_2, спеченного из субмикронного порошка с размером частиц 270 нм, полученного механическим легированием.

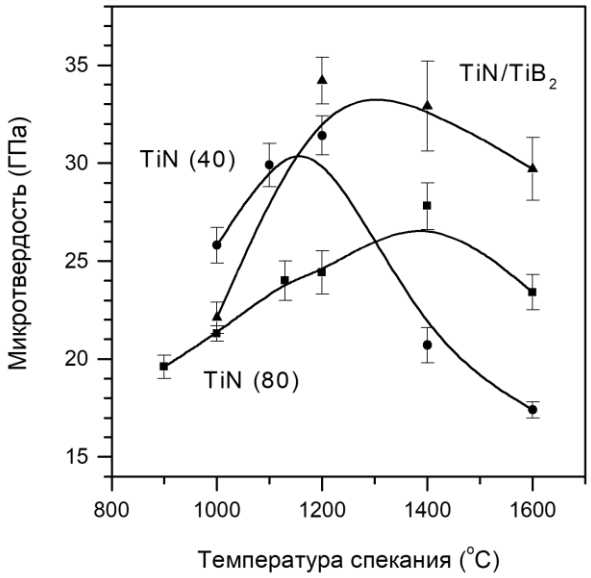


Рисунок 9 – Микротвердость образцов TiN (40), TiN (80) и нитридной фазы композита TiN/TiB_2 (270) в зависимости от температуры спекания при давлении 4 ГПа [37]

Как следует из рис. 9, с увеличением дисперсности исходного порошка максимум на кривой микротвердости сдвигается в область более низких температур. Это свидетельствует о снижении температуры начала динамической рекристаллизации в нанокристаллических образцах нитрида титана с уменьшением размера частиц исходного порошка вследствие его более высокой активности. При этом максимальное значение микротвердости возрастает до величины 31,4±1,0 ГПа при нагрузке 0,5 Н. Это может быть обусловлено размерным фактором - меньшей величиной кристаллитов.

Микротвердость нитридной фазы композитов TiN/TiB_2 возрастает с увеличением температуры спекания до 1200 ° С, а затем уменьшается, так же как и у однофазных образцов нитрида титана. При этом максимальное значение ее микротвердости выше, чем у однофазных образцов TiN, а ее уменьшение с увеличением температуры спекания после достижения максимума не такое значительное. Это свидетельствует о торможении рекристаллизации в композите по сравнению с однофазным образцом TiN.

Результаты более детального исследования физико-механических свойств композита TiN/TiB_2 (270), спеченного из порошка, полученного механическим легированием, представлены в табл. 4, а микроструктура – на рис. 10.

Таблица 4 - Свойства композитов TiN/TiB_2 (d_s~270 нм), спеченных при давлении 4 ГПа

Температура (°С)	Плотность (г/см^3)	Отн. плотн. (%)	Микротвердость H_v, ГПа				Параметр решетки TiN α (нм)
			Нагрузка 0,5 Н		Нагрузка 1,0 Н		
			Фаза TiN	Фаза TiB_2	Фаза TiN	Фаза TiB_2	
1000	4,43	90,8	22,1±0,8	17,0±3,0	21,7±0,6	16,0±2,0	0,4247 (1)
1200	4,72	96,7	34,2±1,2	20,4±3,8	32,1±0,8	19,5±3,2	0,4244 (5)
1400	4,82	97,8	32,9±2,3	31,3±3,1	28,7±1,9	24,1±1,2	0,4241 (7)
1600	4,85	99,4	29,7±1,6	25,3±2,1	26,4±1,4	25,6±1,6	0,4244 (5)

Плотность композитов (табл. 4), в отличие от микротвердости (рис. 9), возрастает монотонно с температурой спекания и при всех температурах меньше, чем у образцов TiN (40), также полученных из порошка, изготовленного механическим легированием. Ее величина близка к расчетному значению 4,88 г/см^3. Значения параметра решетки нитрида титана в табл. 3 и 4 при T=1400-1600 ° С близки, но при низких температурах имеется небольшое различие. Наиболее высокие значения микротвердости нитридной фазы композита были получены при 1200-1400 ° С.

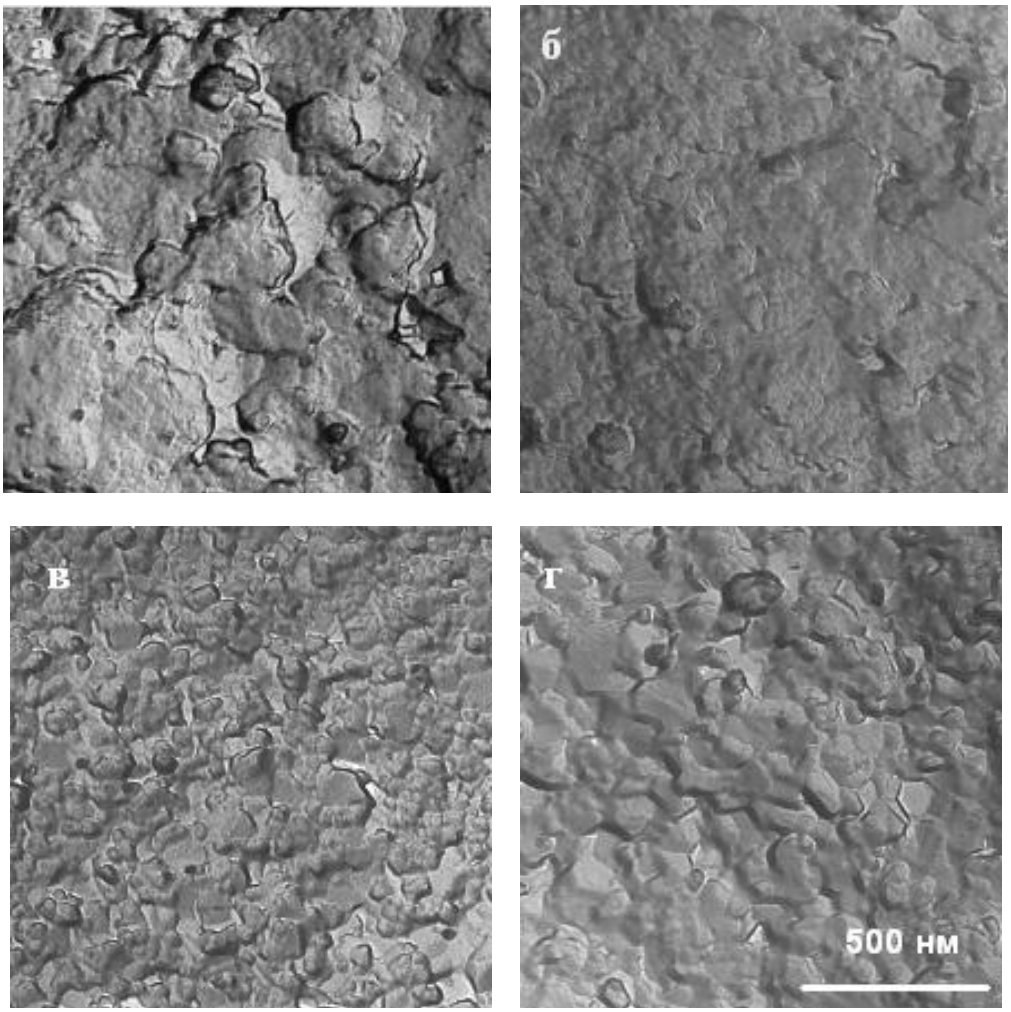


Рисунок 10 – Микроструктура композитов TiN-TiB_2 (d_s~270 нм), спеченных при давлении 4 ГПа и различных температурах, ° С: а –1000, б –1200, в –1400, г –1600 [80]

Как следует из фрактограмм на рис. 10 с увеличением температуры спекания до 1400-1600 ° С происходит огрубление зеренной структуры композита. Характер разрушения - интеркристаллитный.

Микротвердость нитридной фазы композита (желтого цвета), так же, как и однофазных образцов нитрида титана, возрастает с увеличением температуры спекания до 1200 ° С, а затем снижается (табл.4). При этом максимальное значение ее микротвердости выше, чем у однофазных образцов нитрида титана, а ее снижение после прохождения максимума не такое значительное, что свидетельствует о торможении рекристаллизационных процессов в композите по сравнению с монофазными образцами нитрида титана. Это подтверждается данными электронно-микроскопических исследований. На рис.11 представлены результаты анализа зеренной структуры однофазных образцов нитрида титана и композита. Видно, что менее интенсивный рост зерна с увеличением температуры спекания наблюдается у композита. Характерным является более высокий уровень твердости нитридной фазы композита по сравнению с боридной независимо от нагрузки.

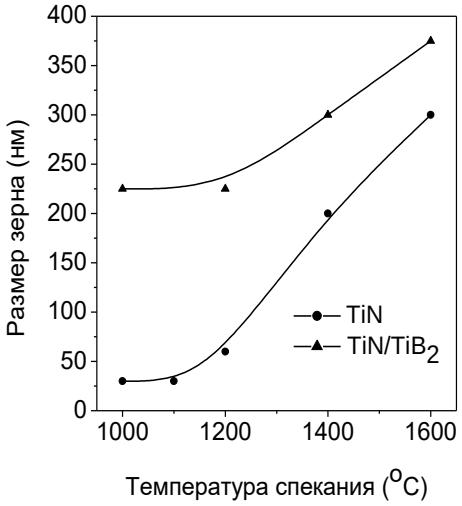


Рисунок 11 - Зависимость среднего размера зерна в образцах TiN (40 нм) и композита TiN/TiB_2(270 нм) от температуры спекания [65]

Результаты исследования физико-механических свойств нанокомпозитов TiN-TiB_2 различного состава, спеченных из смесей порошков TiN (*d*~80 нм) и TiB_2 (*d*~400 нм) плазмохимического синтеза при давлении 4 ГПа и оптимальной температуре 1400° С, представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Плотность, микротвердость H_V, трещиностойкость K_{1C} композитов TiN (80 нм) – TiB_2 (400 нм), спеченных при давлении 4 ГПа и температуре 1400 ° С [80]

Состав (мас.%)	Плотность (г/см^3)	Микротвердость H_V (ГПа)			K_{1C} (МПа.м$^{1/2}$)
		Нагрузка 0,5 Н		Нагрузка 1,0 Н	
		Фаза TiN	Фаза TiB_2		
TiN (*d*~80 нм)	5,24	27,8±1,2	-	23,9±0,7	3,8±0,8
75 TiN-25 TiB_2	5,25	26,1±1,2	28,6±1,6	24,2±1,1	4,7±0,4
50 TiN-50 TiB_2	4,80	25,2±1,2	28,5±1,4	26,6±1,7	4,5±0,5
25 TiN-75 TiB_2	4,59	25,1±1,0	32,2±1,8	27,4±1,2	5,2±0,5
TiB_2 (*d*~400 нм)	4,33	-	31,5±3,2	28,3±3,5	4,5±1,1

Как следует из табл. 5, максимальной плотностью обладает композит с содержанием диборида титана 25 масс. %. Ее величина превышает расчетное значение. В остальных случаях плотность меньше расчетного значения. Следует отметить в целом более низкий уровень твердости данных композитов по сравнению с образцами, спеченными из более дисперсного порошка, приготовленного методом механического легирования (табл. 4). Однако трещиностойкость композитов TiN (80 нм)-TiB_2 (400 нм) значительно выше. Немонотонное изменение коэффициента трещиностойкости K_{1c} в системе TiN-TiB_2 может быть связано с удлинением пути распространения трещины в случае композиций, содержащих компоненты различного размера. Размер зерен TiN и TiB_2 в наших образцах соответствовал примерно среднему размеру частиц исходных порошков (соответственно 80 нм и 400 нм).

Свойства нанокристаллических материалов на основе нитрида титана, полученных нами методом спекания под высоким давлением, в сопоставлении с данными других исследований представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Свойства нанокристаллической керамики на основе нитрида титана [37]

Материал (размер частиц, нм)	Метод консолидации порошка	Отн. плотность	Размер зерна, нм	H_v (ГПа) при нагрузке (Н)
TiN (80)	МИП (P=10 ГПа, T=600 °С)	0,92	-	20,0
TiN (80)	МИП (P=10 ГПа, T= 600 °С) →СВ	0,91	30	25,0
TiN (15)	RCS (T=1200 °С)	~1,0	50	25
TiN (8-25)	СГП (P=5 МПа Т=1300 °С)	~1,0	15-100	-
TiN (50)	ВД (P=5 ГПа, T=1500 °С)	0. ,95	1500	18
TiN (70-80)	ВД (P=4 ГПа, T=1400 °С)	~1,0	50-80	26 (0,5)
TiN (16-18)	ВД (P=4 ГПа, T=1400 °С)	~1,0	30-40	29 (0,5)
TiN (40)	ВД (P=4 GPa, T=1100-1200 °С)	~1.0	30-60	30-31,5 (0,5)
TiN/TiB_2 (270)	ВД (P=4 GPa, T=1200-1400 °С)	~1.0	250-300	33-34 (TiN, 0,5)
TiN(80)/TiB_2 (350)	СЛС (T=2600 °С)	~1.0	-	33-34 (0,5)

МИП – магнитно-импульсное прессование; СВ – ударно-взрывное действие сферических волн; RSC – спекание с контролируемой скоростью уплотнения; СГП – спекание под давлением в газовой печи; ВД — спекание при высоких давлениях; СЛС – селективное лазерное спекание

Как следует из табл. 6, полученные нами образцы нанокомпозитов на основе нитрида титана (ВД) имеют высокие значения твердости (33-34 ГПа). Эти значения превышают известные для таких порошковых композитов, полученных методом плавления в обычной вакуумной печи при температуре около 2600 °С, и сопоставимы с результатами, достигнутыми на образцах, изготовленных методом селективного лазерного спекания. Однако в последнем случае высокие значения твердости достигаются лишь в тонком приповерхностном слое толщиной 200 мкм.

Заключение. Имеющаяся в литературе информация свидетельствует о принципиальной возможности получения высокотвердых нанокристаллических материалов консолидацией нанодисперсных порошков тугоплавких соединений при высоких давлениях. Получить высокоплотный порошковый компакт можно только совместным воздействием высокого давления и температуры.

Проведено спекание ультрадисперсных порошков TiN и композитов из порошка TiN/TiB_2, приготовленного механическим легированием, при давлениях до 4 ГПа и температурах 1000-1600 ° С. Изучено влияние этих параметров на микроструктуру, плотность, микротвердость и параметры решетки. Установлено, что нанокристаллическая структура исходного порошка сохраняется при температурах до 1100-1200 ° С при давлении 4 ГПа. Спеченные образцы имеют интеркристаллитный характер разрушения.

Наиболее высокая твердость для TiN (31,5 ГПа) была получена без значительного роста зерна. Это значение выше, чем для образцов из более грубого порошка, полученного плазмохимическим синтезом. Однако изменение микротвердости с температурой спекания свидетельствует о более интенсивной рекристаллизации в случае использования более дисперсного нанопорошка.

В композитах TiN/TiB_2 процесс рекристаллизации заторможен по сравнению с чистым нитридом титана. Образцы имеют почти беспористую структуру и более высокую микротвердость (34 ГПа) по сравнению с чистым нитридом титана. Эти результаты выше, чем для композитов, полученных из плазмохимического и карботермического порошков.

Автор глубоко признателен проф. Р.А.Андриевскому (ИПХФ РАН), без которого не состоялось бы большинство исследований, результаты которых представлены в данной главе. Автор также благодарен проф. Е. Огино и доктору Т. Ямасаки (Himeji Institute of Technology, Япония) за предоставленные нанопорошки, полученные методом механического легирования, и помощь в проведении электронно-микроскопических исследований структуры образцов. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ГНТП "Новые материалы и инженерия поверхности".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский, Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. – 1994. Т.63. - № 5. С. 431-448.

2. Андриевский Р.А. Состояние разработок и перспективы в области порошковых наноструктурных материалов / Порошковая металлургия (Минск), 1999, № 22, - С. 119-126.

3. Крупин А.В., Соловьев В.Ю., Шефтель Н.И., Кобелев А.Г. Деформация металлов взрывом. М.: Металлургия, 1975.

4. Altshuler L.V. Application of Shock Waves in High Pressure Physics // Successes of Physical Sciences, 1965, № 85. – С.197-258.

5. Sawaoka A.B. Shock Compaction and Consolidation of Non-Oxide Ceramic Powders as a Manufacturing Process, in L.E. Murr (ed.), Shock Waves for Industrial Applications, Oregon Graduate Center, Beaverton, New-Jersey, USA, 1988, - С. 380-405.

6. Новиков Н.В. и др. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3-х т./ Редкол.: Новиков Н.В. (отв. ред.). и др.- Киев: Наукова думка, 1986.

7. Францевич И.Н., Гнесин Г.Г., Курдюмов А.В. и др. // Сверхтвердые материалы. Киев: Наукова думка, 1980.

8. Urbanovich V.S., Shipilo V.B. Physicomechanical and Thermophysical Properties of High-Melting Compounds-Based Ceramics Sintered at High Pressures in P. Abelard et al. (eds.), Euro Ceramics V, Trans Tech Publications, Switzerland, 1997, № 2. **-** С. 1027-1030.

9. Yohe W.C. and Ruoff A.L. Ultrafine-Grain Tantalum Carbide by High Pressure Hot Pressing // Am. Ceram. Soc. Bull., 1978, № 57. – С.1123-1125, 1130.

10. Gleiter H. in N. Hansen, T. Leffers, and H. Lilholt (eds.) “Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures” Riso Nat. Labor., Roskilde, 1981. - С.15.

11. Яковлев Е.Н., Грязнов Г.М., Сербин В.И. и др. Получение кристаллов никуеля с высокой твердостью прессованием ультрадисперсных порошков // ПОВЕРХНОСТЬ. Физика, Химия, Механика, 1983, № 4. – С. 138-141.

12. Kondo K., Soga S., Sawaoka A., and Araki M. Shock Compaction of Silicon Carbide Powder // J. of Material Science, 1985, № 20. – С.1033-1048.

13. Birringer R., Herr U., Gleiter H. Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl., 1986, № 27. – С. 43.

14. Novikov V.I., Ganelin V.Ya, Trusov L.I. et al. Retardation of Recrystallization of Ni Ultrafine Powder under High Hydrostatic Pressure // Metal- Physics, 1986, № 8. – С. 111-113.

15. Siegel R.W., Hahn H. in M.Yussouff (ed.), Current Trends in the Physics of Materials // World Scientific, Singapore: 1987. - С. 403.

16. Андриевский, Р.А., Зеер С.Е., Леонтьев М.А. Особенности прессования и спекания ультрадисперсных порошков никеля и нитрида кремния // Физико-химия ультрадисперсных сред, под ред. И.В.Танаева. – Москва: Наука.. 1987, С. 197-203.

17. Андриевский Р.А. Свойства нанокристаллических тугоплавких соединений (Обзор) // Порошковая металлургия, 1993, № 11/12. **–** С. 85-91.

18. Андриевский Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства // Успехи химии, 1995, № 64. **–** С. 311-329.

19. Taniguchi T. and Kondo K. Hot Shock Compaction of α-Alumina Powder // Advanced Ceramic Materials, 1988, № 3. – С. 399-402.

20. Kondo K. and Sawai S. Fabricating Nanocrystalline Diamond Ceramics by a Shock Compaction Method // J. Am. Ceram. Soc., 1990, № 73. – С. 1983-1991.

21. Ковтун В.И., Курдюмов А.В., Желявский В.Б. Phase and Structural Transformation of Wurtzite Boron Nitride during the Sintering in Shock Waves // Порошковая металлургия, 1992, № 12. – С. 38-43.

22. Hirai H. and Kondo K. Shock-Compacted Si_3N_4 Nanocrystalline Ceramics: Mechanisms of Consolidation and of Transition from α- to β-form // J. Am. Ceram. Soc., 1994, № 77. – С. 487-492.

23. Ivanov V.V., Kotov Yu.A., Samatov O.N. et al. Synthesis and Dynamic Compaction of Ceramic Nano Powders by Techniques based on Electric Pulsed Power // Nanostructured Materials, 1995, № 6. - С. 287-290.

24. Андриевский Р.А., Вихрев А.Н., Иванов В.В. и др. Компактирование ультрадисперсного нитрида титана методом магнитно-импульсного прессования, деформации сдвигом при повышенных давлениях // Физика металлов и металловедение, 1996, № 81. – С. 137-145.

25. Kondo K and Hirai H. Shock-Compaction of Nano-Sized Diamond Powder, as Examined by Microstructural Analysis // J. Am. Ceram. Soc., 1996, № 79. – С. 97-101.

26. Иванов В.В., Паранин С.Н., Вихрев А.Н. Уплотнение наноразмерных порошков твердых материалов магнитно-импульсным методом // Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов, Отв. ред. Г.Г.Талуц, Н.И.Носкова. УрО РАН, Екатеринбург: 1997. - С. 46-56.

27. Ogino Y., Yamasaki T. and Shen B.L. Indentantion Creep in Nanocrystalline Fe-TiN and Ni-TiN Alloys Prepared by Mechanical Alloying // Metallurgical and Materials Transactions B, 1997, № 28B. – С. 299-306.

28. Urbanovich, V.S. Consolidation of nanocrystalline materials at high pressures, in G.M. Chow and N.I. Noskova (eds.), Nanostructured Materials. Science and Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998, pp. 405-424.

29. Andrievski R.A., Kalinnikov G.V., Potafeev A.F., and Urbanovich V.S. Synthesis, Structure and Properties of Nanocrystalline Nitrides and Borides // Nanostructured Materials, 1995, № 6. – С. 353-356.

30. Andrievski R.A., Urbanovich V.S., Kobelev N.P., and Kuchinski V.M. Structure, Density and Properties Evolution of Titanium Nitride Ultrafine Powders under High Pressures and High Temperatures, in A. Bellosi (ed.), Fourth Euro Ceramics, Basic Sciences - Trends in Emerging Materials and Applications, Gruppo Edit. Faenza, Printed in Italy, 1995, № 4. – С. 307-312.

31. Андриевский Р.А., Урбанович В.С., Кобелев Н.П., Торбов В.И. Высокотемпературная консолидация и физико-механические свойства нанокристаллического нитрида титана // *Доклады РАН*, 1997. Т. 356, № 1.-- С. 39-41.

32. Andrievski R.A., Kalinnikov G.V., and Urbanovich V.S. Consolidation and Evolution of Physical and Mechanical Properties of Nanocomposite Materials Based on High-Melting Compounds // Nanophase and Nanocomposite Materials II, - MRS, Pittsburgh,

1997, P. 457.

33. Андриевский Р.А. Свойства и структура нанокристаллических и многослойных нитридов и боридов титана // Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов, Отв. ред. Г.Г.Талуц, Н.И.Носкова. УрО РАН, Екатеринбург: 1997. - С. 37-46.

34. Andrievski R.A. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2001, v. 19, 447.

35. Рагуля А.В., Скороход В.В. Консолидированные наноструктурные материалы. Киев: Наукова думка, 2007.-376 с.

36. Andrievski R. A., Ogino Y., Urbanovich V. S. and Yamasaki T. Consolidation of TiN/TiB_2 Ultrafine Powder Composites under High Pressure and Properties of Obtained Ceramics, in P. Vincenzini (ed.), “Ceramics: Getting into the 2000’s-Part C”, Advanced in Science and Technology, 15. Proc. of the World Ceramics Congress, part of the Ninth CIMTEC - World Ceramics Congress & Forum on New Materials, held in Florence, Italy, on June 14-19, 1998, Techna Srl, Faenza, - C. 435-440.

37. Urbanovich V.S. Properties of nanocrystalline titanium nitride-based materials prepared by high-pressure sintering // Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology (eds. M.I. Baraton and I.V. Uvarova), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001, - C. 169-176.

38. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение, Москва: Металлургия. 1991. - 205 с.

39. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах, Москва: Энергоатомиздат, 1984.

40. Кислый П.С., Кузенкова М.А. Спекание тугоплавких соединений, Киев: Наукова думка, 1980. - 168 с.

41. Зависимость диффузии от размера в малых частицах / С.П. Чижик, Н.Т. Гладких, Л.К. Григорьева, Р.Н. Куклин. - Киев ИПМ АН УССР: Физико-химия и технология ультрадисперсных порошков. 1984. – С. 121-124.

42. Особенности формирования микроструктуры спеков на основе вюрцитного BN (гексанита-Р) / С.С. Джамаров, А.В. Курдюмов, Г.С. Олейник и др. // Порошковая металлургия, 1982. - № 8. - С. 32-37.

43. Urbanovich, V. S., Shkatulo G. G. Computerized System for the Sintering of Nanoceramics at High Pressures / V. S. Urbanovich, G. G. Shkatulo // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2003. – Vol. 42, No. 1-2. – P. 19-23.

44. Мазуренко А.М., Урбанович В.С., Кучинский В.М. Устройство высокого давления для спекания керамики на основе тугоплавких соединений // Весці АНБ, сер. фіз.-тэхн. навук - 1994 - № 1. - С. 42-45.

45. Тонков, Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е. Ю. Тонков. – М. : Наука, Физматгиз, 1979. – 192 с.

46. Бутыленко А.К. Соколовский, В.Н. // Порошковая металлургия, 1978. - № 1. - С. 28.

47. Бутыленко А.К. Соколовский, В.Н. // Порошковая металлургия, 1981. - № 7. - С. 28.

48. Влияние условий измельчения на спекаемость диборида титана при высоких давлениях и его микротвердость / А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, А.И. Олехнович, Т.И. Леонович, Г.И. Карташева, А.А. Войтенко. // Сверхтвердые материалы, 1986. - № 6. - С. 18-22.

49. Андриевский Р.А., Гребцова О.М., Домашнева Е.П. и др. // Доклады Академии наук. - 1993. Т. 331, №3, С. 306-307.

50. Особенности холодного уплотнения порошков вюрцитного нитрида бора в условиях высоких давлений / С.С.Джамаров, Н.П.Павленко, А.В.Божко, П.А.Корниенко // Порошковая металлургия, 1982, № 10. - С. 6-10.

51. Физико-механические свойства диборидов металлов IVa, Va групп, спеченных при высоких давлениях / А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, Т.И. Леонович // Порошковая металлургия. 1987. - № **7**. - С. 37-40.

52. Meyers M.A., Thadhani N.N. and Yu L.H. / Explosive Shock Wave Consolidation of Metal and Ceramic Powders, in L.E. Murr (ed.) // Shock Waves for Industrial Applications,

Oregon Graduate Center, Beaverton, New-Jersey, USA, 1988. - С. 265-334.

53. Леонтьева А.В., Стрельцов В.А., Фельдман Е.П. Хрупко-пластический переход в кристаллах под гидростатическим давлением // Физика и техника высоких давлений, 1986. - № 22. - С.16-30.

54. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник / ред. сост. И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. - Киев: Наукова думка, 1982. - 286 с.

55. Akaishi M., Fukunaga O., Horie Y. Et al. Effects of Dynamic and Isostatic Compaction on the Microstructure and Mechanical Behaviour of AlN, TiB_2 and TiC in High Pressure Science and Technology - Proc. IX AIRAPT Int. High Pressure Conf., Albany, N.Y. July 24-29, 1983, New York e.a.: 1984, № 3. - С.159-162.

56. Su W., Sui Yu., Xu D., and Zheng F. High Pressure Research on Nanocrystalline Solid Materials, in W.A.Trzeciakowski (ed.) High Pressure Science and Technology // World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore: 1996. - С. 203-207.

57. Gleiter H. Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives // Metallkd, 1995. – № 86. – С.78-83.

58. Токая кристаллическая структура диборидов ниобия и тантала, спеченных при высоких давлениях / А.М. Мазуренко, В.С.Урбанович, А.И.Олехнович, А.А.Войтенко // Сверхтвердые материалы, 1987. - № 6. – С. 34-36.

59. Циок О.Б., Сидоров В.А., Бредихин В.В. и др. Динамика порошковых систем при высоком давлении // Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов, Отв. ред. Г.Г.Талуц, Н.И.Носкова. УрО РАН, Екатеринбург: 1997. - С. 79-92.

60. Andrievski R.A. Role of the Chemical Bond Nature and Dispersity in Formation of Particulate Materials // Порошковая металлургия, 1988. - № 8. - С. 40-47.

61. Мазуренко А.М., Урбанович В.С., Олехнович А.И. и др. Исследование влияния холодного прессования на свойства нитрида алюминия // Техника и технологии высоких давлений. Подред А.М.Мазуренко и В.М.Добрянского Минск: Ураджай, 1990, - С. 139-143.

62. Исследование уплотнения порошков TiN и TiB_2 при высоких давлениях / В.С. Урбанович, А.В. Копылов, Г.Г. Шкатуло, В.А. Неронов // Сб. докладов науч. конф. ФТТ-2005: «Актуальные проблемы физики твердого тела», г. Минск, 26 - 28 октября 2005 г. - С. 447-449.

63. Уплотнение микро- и нанопорошков тугоплавких соединений титана под высоким давлением / В.С. Урбанович, А.В. Копылов, Р.А. Андриевский, Г.Г. Шкатуло // "Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия - Украина", материалы первой международной конференции, г. Минск, 22-25 апреля 2008 года. - С. 348.

64. Влияние высокого давления на электрическое сопротивление порошков диборида и нитрида титана / В.С. Урбанович, Копылов А.В., Андриевский Р.А., Шкатуло Г.Г. // Тезисы 10-й Международной конференции "Высокие давления-2008. Фундаментальные и прикладные аспекты", г. Донецк, 2008. - С. 191.

65. Урбанович В.С. Структура и свойства нанокристаллических материалов на основе тугоплавких соединений, полученных при высоких давлениях // Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение: сб. науч. ст. / Нац. акад. Наук Беларуси, НПЦ НАН Беларуси по материаловедению; редкол.: П.А.Витязь (отв. ред.), В.А.Лабунов, В.С.Урбанович.-Минск: Беларус. навука, 2009.- С.194-220.

66. Назарчук С.Н., Бочечка А.А., Петасюк Г.А. Уплотнение алмазных порошков под воздействием высокого давления // Физика и техника высоких давлений, 2009, т.19, № 3.- С. 7-11.

67. Бочечка, А.А. Сверхтвердые материалы, 1993. - № 5. – С. 9.

68. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. / Под ред. Т.Я. Косолаповой. - Минск: Металлургия, 1986. - 928 с.

69. Andrievski R.A., Konyaev Yu. S., Leontiev M.A., and Pivovarov G.I. The Influence of High Pressures on Structure and Properties of Silicon Nitride in N.V. Novikov (ed.), High Pressure Science and Technology // Naukova Dumka, Kiev, 1989, № 2. – С. 170-173.

70. Андриевский Р.А., Лютиков Р.А. Торбова О.Д. и др. Газовыделение и

пористость при спекании ультрадисперсного нитрида титана // Неорганические материалы, 1993, № 29. – С. 1641- 1644.

71. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе // Челябинск: Металлургия, 1989, - 368 с.

72. Торбов В.И., Троицкий В.Н., Рахматуллина А.З. Горячее прессование и вакуумное спекание ультрадисперсного нитрида титана // Порошковая металлургия, 1979, № 12. – С. 28-32.

73. Yamada T., Shimada M., and Koizumi M. Fabrication of non-oxide ceramics by hot isostatic pressing // In Sintering - Theory and Practice, eds. D. Kolar, S. Pejovnik, and M.M. Ristic, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1982, - C. 605-610.

74. Moriyama M., Kamata K., and Kobayashi Y. Mechanical and electrical properties of hot-pressed TiN ceramics without additives // J. Cer. Soc. Jap., 1991, № 99. – C. 286-291.

75. Ogino Y., Miki M., Yamasaki T., and Inuma T. Preparation of ultragrained TiN and (Ti, Al)N powders by mechanical alloying // Mater. Sci. Forum, 1992, № 88-90. – P. 795-800.

76. Крастиньш Я.К., Залитэ И.В., Миллер Т.Н. Свойства ультрадисперсных порошковых композиций нитрид/диборид титана // Порошковая металлургия, 1990, №3. – С.47-49.

77. Сновидов В.М., Коган А.С., Ковальский А.Е. Анализ тонкой структуры по форме одной дифракционной линии // Заводская лаборатория, 1968, № 34. – С. 1086-1088.

78. Кравчик А.Е., Нешпор В.С. Характеристики тонкой структуры ультрадисперсного TiN // Порошковая металлургия, 1990, № 1. – С. 31-35.

79. Lengauer W. J.Alloys and Compounds, 1992, No. 186.– P. 293.

80. Урбанович В.С. Влияние высоких давлений и температур на структуру и свойства керамических материалов на основе тугоплавких соединений // Актуальные проблемы физики твердого тела . Сб. статей.– Под ред. Н.М.Олехновича. Минск: Беларуская навука, 2003.–С.511-535.

Авторский указатель

Алифанов А.В. 130
Андреев В.А. 213
Артемьев А.А. 491
Артемьев Ю.М. 258
Атрошенко С.А. 120
Бабич В.Е. 380,438
Бадреддин Меджбур 503
Басинюк В.Л. 274
Белоцерковский М.А. 33
Березнер А.Д. 415
Блинова Е.Н. 427
Варюхин В.Н. 329
Веремейчик А.И. 340
Вершина Г.А. 150
Винокуров С.А. 391
Витязь П.А. 173,246,274
Возняковский А.А. 313
Возняковский А.П. 313
Восмериков С.В. 286
Григорович К.В. 274
Григорьева Т.Ф.224,235,246,460
Давыдкин В.Н. 47
Девяткина Е.Т. 235
Дёма Р.Р. 274
Драгошанский Ю.Н. 369
Дубенец С.С. 160
Егоров А.Р. 503
Жорник В.И. 173
Карелин Р.Д. 213
Квашнин В.И. 235
Кийко В.М. 85,106
Киселева Т.Ю. 224,460
Классен Н.В. 391
Клубович В.В. 18
Ковалёва С.А. 173,235
Кожевникова Г.В. 160
Комаров В.С. 213
Коржов В.П. 106
Короткевич С.В. 58
Костюкевич П.А. 358
Критченков А.С. 491,503
Кузей А.М. 358
Кулак М.М. 18
Курилёнок А.А. 33
Курлов В.Н. 85
Лазарева Е.В. 460
Лебедев В.Я. 358,438
Леванцевич М.А. 274
Ляхов Н.З. 173,246,286
Малашенко В.В. 329
Малашенко Т.И. 329
Малеронок В.В. 130
Марукович Е.И. 73,186
Махмудов Х.Ф. 445
Митюк В.И. 296
Мишин В.М. 475
Николайчик Ю.А. 186
Овчинников В.И. 47
Овчинников Е.В. 313
Орехов А.В. 258
Павилайнен Г.В. 258
Панин С.В. 58
Панкратов Н.Ю. 296
Петков В.П. 106
Платов С.И. 274
Пудов В.И. 369
Рассадина Т.В. 427
Реут Л.Е. 150
Рубаник В.В. мл. 503
Рубаник В.В. 491
Савенков Г.Г. 120
Сазонов М.И. 340
Сангаа Д. 460
Саркисян С.О. 99
Смаковский М.С. 120
Соловьёва Ю.В. 197
Сосновский И.А. 33
Старенченко В.А. 197
Стеценко А.В. 73
Стеценко В.Ю. 73
Стрюков Д.О. 85
Судник Л.В. 47
Сурсаева В.Г. 3
Талако Т.Л. 224
Удалова Т.А. 286
Урбанович В.С. 515
Федоров В.А. 415
Филиппова В.П. 427
Хвисевич В.М. 340
Хина Б.Б. 18
Хоу Ябо 186
Хубиев О.М. 491
Цебрук И.С. 391
Ционенко Д.А. 130
Черепанов Д.Н. 197
Шиховцов А.А. 475
Эйсымонт Е.И. 313
Якубовская С.В. 438
Янушкевич К.И. 296

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1	**Сурсаева В.Г.** ГИСТЕРЕЗИС ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ПРИ РОСТЕ ЗЁРЕН В ЦИНКЕ	3
Глава 2	**Клубович В.В., Кулак М.М., Хина Б.Б.** ГОРЕНИЕ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ	18
Глава 3	**Белоцерковский М.А., Сосновский И.А., Курилёнок А.А.** ИНДУКЦИОННЫЙ НАГРЕВ В ПРОЦЕССАХ ЦЕНТРОБЕЖНОГО НАНЕСЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ	33
Глава 4	**Овчинников В.И., Судник Л.В., Давыдкин В.Н.** ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРО - И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ	47
Глава 5	**Короткевич С.В., Панин С.В.** МАСШТАБНЫЕ УРОВНИ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ	58
Глава 6	**Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.** ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВАХ	73
Глава 7	**Кийко В.М., Курлов В.Н., Стрюков Д.О.** ОКСИДНЫЕ ВОЛОКНА ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ	85
Глава 8	**Саркисян С.О.** ПОПЕРЕЧНЫЙ ИЗГИБ ЛИСТА ГРАФЕНА ПО МОМЕНТНО-МЕМБРАННОЙ КОНТИНУАЛЬНОЙ ТЕОРИИ УПРУГИХ ПЛАСТИН	99
Глава 9	**Коржов В.П., Кийко В.М., Петков В.П.** СТРУКТУРА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ЖАРОПРОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ МОЛИБДЕНА, НИОБИЯ И НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ	106
Глава 10	**Смаковский М.С., Атрошенко С.А., Савенков Г.Г.** ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРЕГРАД ИЗ ГЦК-СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО УДАРА	120
Глава 11	**Малеронок В.В., Ционенко Д.А., Алифанов А.В.** ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА И АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СТАЛИ	130

Глава 12	**Вершина Г.А., Реут Л.Е.** МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ СИЛОВОМ НАГРУЖЕНИИ ФТОРОПЛАСТА-4	150
Глава 13	**Кожевникова Г.В., Дубенец С.С.** РАЗВИТИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛА	160
Глава 14	**Витязь П.А., Ковалёва С.А., Жорник В.И., Ляхов Н.З.** МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Cu-Sn И СПЕЧЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ	173
Глава 15	**Марукович Е.И., Николайчик Ю.А., Хоу Ябо** ПОКРЫТИЯ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ: МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	186
Глава 16	**Черепанов Д.Н., Соловьёва Ю.В., Старенченко В.А.** МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ГЦК-МОНОКРИСТАЛЛОВ В КОНЦЕПЦИИ УПРОЧНЕНИЯ И ОТДЫХА ОТ УМЕРЕННЫХ ДО МЕГАПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ	197
Глава 17	**Андреев В.А., Комаров В.С., Карелин Р.Д.** ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ TINIHF С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ	213
Глава 18	**Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Талако Т.Л.** МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИДОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ	224
Глава 19	**Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Девяткина Е.Т., Квашнин В.И.** МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ Cu – Sn – Al И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ	235
Глава 20	**Ляхов Н.З., Витязь П.А., Григорьева Т.Ф.** МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫХ МЕТАЛЛОВ – СПУТНИКОВ ПЛАТИНЫ	246
Глава 21	**Артемьев Ю.М., Орехов А.В., Павилайнен Г.В.** ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ УСТАЛОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА	258
Глава 22	**Григорович К.В. Платов С.И., Дёма Р.Р., Витязь П.А., Басинюк В.Л., Леванцевич М.А.** ПЛАКИРОВАНИЕ ГИБКИМ ИНСТРУМЕНТОМ	274
Глава 23	**Ляхов Н.З., Восмериков С.В., Удалова Т.А.** МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА МАГНИЕМ	286

Глава 24	**Митюк В.И., Панкратов Н.Ю., Янушкевич К.И.** МАГНИТОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВАХ И КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ АРСЕНИДА МАРГАНЦА	296
Глава 25	**Овчинников Е.В., Возняковский А.П., Возняковский А.А., Эйсымонт Е.И.** ПЕРСПЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	313
Глава 26	**Варюхин В.Н., Малашенко В.В., Малашенко Т.И.** ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ НА ПЛАСТИЧЕСКУЮ ДЕФОРМАЦИЮ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ	329
Глава 27	**Веремейчик А.И., Сазонов М.И., Хвисевич В.М.** МЕХАНИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	340
Глава 28	**Костюкевич П.А., Кузей А.М., Лебедев В.Я.** АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СВЕРХТВЁРДЫХ МАТЕРИАЛОВ	358
Глава 29	**Драгошанский Ю.Н., Пудов В.И.** ПЕРСПЕКТИВЫ ПОВЕРХНОСТНОГО И ОБЪЁМНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ СТАЛЕЙ	369
Глава 30	**Бабич В.Е.** СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ РЕЗАНИЯ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА АЛМАЗНЫМ ИНСТРУМЕНТОМ	380
Глава 31	**Цебрук И.С., Винокуров С.А., Классен Н.В.** ПЕРСПЕКТИВЫ ДИНАМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ КОМПОЗИЦИЙ ОРГАНИКА – НЕОРГАНИКА	391
Глава 32	**Федоров В.А., Березнер, А.Д.** НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ В ИСХОДНОМ И ПРОКАТАННОМ СОСТОЯНИЯХ	415
Глава 33	**Филиппова В.П., Блинова Е.Н., Рассадина Т.В.** ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ АТОМОВ В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ α-Fe МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	427
Глава 34	**Бабич В.Е., Лебедев В.Я., Якубовская С.В.** МАГНИТНО-АБРАЗИВНЫЕ ПОРОШКИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ	438
Глава 35	**Махмудов Х.Ф.** МЕХАНИЗМЫ ТРАНСФОРМАЦИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН И НЕКОТОРЫЕ КРИТЕРИИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ОБРАЗЦА ПРИ РАСХОДОВАНИИ СВЧ ЭНЕРГИИ	445

Глава 36	**Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф, Лазарева Е.В., Сангаа Д.** СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННОГО ПРЕКУРСОРА	460
Глава 37	**Мишин В.М., Шиховцов А.А.** МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ ЗАМЕДЛЕННОМУ РАЗРУШЕНИЮ СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ДЕТАЛЕЙ	475
Глава 38	**Критченков А.С., Артемьев А.А., Хубиев О.М., Рубаник В.В.** НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ПИЩЕВЫХ ПЛЁНОК	491
Глава 39	**Критченков А.С., Егоров А.Р., Бадреддин Меджбур, Рубаник В.В. мл.** НОВЫЕ ПИЩЕВЫЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА	503
Глава 40	**Урбанович В. С.** ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ СПЕКАНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ИХ СВОЙСТВА	515
Авторский указатель		535
Содержание……		536

Научное издание

Алифанов А. В.,
Андреев В. А.,
Артемьев А. А. и др.

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОЧНОСТИ

Все работы публикуются в авторской редакции
Ответственный за издание: И.В. Никифорова
Компьютерная верстка: Т.С. Дубровская.

Подписано в печать 23.05.2022. Формат 60*84/8.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ.л. 29,5.
Науч.изд. л. 34,18. Тираж 40 экз. Заказ № 147.

Республиканское унитарное предприятие
«Информационно-вычислительный центр
Министерства финансов Республики Беларусь».
Свидетельства о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№1/161 от 27.01.2014, №2/41 от 29.01.2014.
Ул. Кальварийская,17,220004, г.Минск.