

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы международного  
симпозиума  
23-27 августа 2021 года. г.Минск

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ  
МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ ПО  
ФИЗИКЕ ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ  
ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

**Материалы международного симпозиума**

(Минск, 23-27 августа 2021 года)

Минск  
Белорусский государственный институт  
стандартизации и сертификации  
2021



УДК [620.1+538.9](082)  
ББК 30.3я43  
П-27

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

**Перспективные материалы и технологии:** материалы международного симпозиума, Минск, 23 - 27 августа 2021 г. / под. ред. В.В. Рубаника - Минск: Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации», 2021. – 475 с.

ISBN 978-985-7183-79-1.

В сборнике опубликованы результаты новейших исследований в области перспективных конструкционных и функциональных материалов. Значительное число докладов посвящено вопросам практического применения этих материалов, технологий и устройств.

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

Материалы печатаются в виде, представленном авторами.

УДК [620.1+538.9](082)  
ББК 30.3я43

© ИТА НАН Беларуси, 2021

**ISBN 978-985-7183-79-1**

Уважаемые коллеги! Маститые ученые и начинающие исследователи!

Мы рады приветствовать Вас в городе Минске на Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии».

Наш симпозиум на протяжении многих лет предоставляет возможность ученым и исследователям обменяться опытом и результатами своих научных исследований, установить научные и деловые связи между разными научными школами, регионами. Как всегда, тематика симпозиума охватывает широкий круг актуальных направлений материаловедения и физики конденсированного состояния, практического использования научных результатов. Симпозиум традиционно вызывает большой интерес со стороны международного научного сообщества и представителей промышленности. На симпозиуме представлено более 180 докладов ученых из Беларуси, России, Украины, Германии, Польши, Бельгии, Китая, Индии, Португалии, Испании, Канады, Норвегии, Румынии, Ирана, Таджикистана, Узбекистана, Армении, Азербайджана, Египта, Вьетнама.

Организатором проведения симпозиума в очередной раз выступает Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, сотрудники которого имеют весомые достижения в этой области исследований. Институт после развала Советского Союза явился инициатором возобновления работы международных конференций «Актуальные проблемы прочности» (2000 г.), «Перспективные материалы и технологии» (2009 г.), «Сплавы с эффектом памяти формы» (2014 г.), «Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы» (2016 г.).

Приятно отметить, что многие известные ныне учёные проходили апробацию своих работ на наших конференциях: Беляев С.П., Волков А.Е., Реснина Н.Н., Рыклина Е.П., Русинов П.О. и др. Молодые учёные, которые на наших конференциях получали дипломы за лучшие научные доклады, успешно защитили кандидатские диссертации: Милюкина С.Н., Лесота А.В., Япарова Е.Н., Полякова К.А., Демидова Е.С., Сибирев А.В. и др. Это, естественно, радует и дает уверенность в том, что научная школа Советского Союза продолжает успешно развиваться и интегрироваться на постсоветском пространстве. Большую роль в этом играет Межгосударственный координационный совет (МКС) по физике прочности и пластичности материалов, организатором и научным лидером которого был профессор В.А. Лихачев. Долгие годы МКС возглавлял известный ученый В.И. Бетехтин (г. Санкт-Петербург). В настоящее время председателем МКС является А.М. Глезер (г. Москва) – известный учёный в области прочности и пластичности материалов. В следующем году исполняется 30 лет со дня образования МКС, и мы бы хотели провести юбилейную конференцию на базе ИТА НАН Беларуси.

Дорогие участники симпозиума! От имени Организационного, Программного и Локального комитетов желаем вам успешной продуктивной работы, налаживания новых и укрепления старых научных и творческих связей.



Председатель  
организационного комитета  
член-корр. НАН Беларуси,  
д.т.н. В.В.Рубаник



Председатель  
программного комитета  
академик НАН Беларуси  
д.т.н. Е.И.Марукович



Председатель  
локального комитета  
д.т.н. В.В.Рубаник



## ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛОС СДВИГА В ОБЪЕМНОМ АМОРФНОМ СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ ZR

Хрипливец И.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049, Ленинский просп. 4, Москва, Россия  
E-mail: khriplivets.ia. @misis.ru

Под воздействием напряжений в материалах происходит пластическая деформация твердых тел, которая характеризуется сдвигом. В результате воздействия больших степеней пластической деформации в сплавах можно наблюдать полосы сдвига в виде грубых линий на шлифованной поверхности образца. Концепция формирования полос сдвига в аморфных металлических стеклах сильно отличается от процессов пластической деформации в кристаллических металлах и сплавах. В отличие от кристаллических металлов, аморфные металлические стекла могут существовать в спектре структурных состояний с сопутствующими механическими, термодинамическими и физическими свойствами материалов. Толщина полос сдвига составляет около 30 -70 нм [1]. Аморфное состояние внутри ПС имеет более низкие значения плотности [1,2], более низкую степень ближнего порядка [3] и модуля Юнга [4]. Дальнейшие исследования показали, что аналогично дислокационному течению в кристаллах при криогенных температурах ПС в аморфных сплавах образуют систему ступенек сдвига на поверхности образцов. Анализ полученных к настоящему времени результатов показывает, что многие проблемы, связанные с ПС остаются нерешенными.

Целью данной работы является детальная статистическая оценка основных параметров ПС при КВД и прокатке объемного аморфного сплава на основе Zr и установление влияния метода и величины пластических деформаций на количественные характеристики этих параметров.

В данной работе образцы аморфного сплава  $Zr_{60}Ti_2Nb_2Cu_{18,5}Ni_{7,5}Al_{10}$  подвергали НРТ в камере Бриджмена при комнатной температуре, квазигидростатическом давлении 6 ГПа. Эксперименты проводили только при приложении давления, а также при дополнительном кручении при  $n = 1/64, 1/32$  и  $1/8$ , где  $n$  – число полных оборотов подвижной наковальни камеры Бриджмена. Такие малые значения  $n$  были выбраны для наблюдения за ранними стадиями формирования ПС. Кроме того, были исследованы количественные характеристики ступеней, образованных полосами сдвига после прокатки. Лента толщиной 40 мкм из того же аморфного сплава предварительно помещались между двумя стальными листами толщиной 1 мм. Степень обжатия аморфного сплава при прокатке составляла 35% ( $\epsilon = 0,4$ ). Изучение торцевой поверхности образцов после КВД и прокатки проводилось методом оптической профилометрии на приборе WYKO NT 1100, который позволяет проследить эволюцию формирования ступенек на поверхности образца при пластической деформации.

Установлено, что существуют две системы ступеней. Система первой ступени представляет собой грубую волнистую линию, почти параллельную горизонтальному краю секции. Вторая система ступеней соответствует двум взаимно перпендикулярным тонким «кристаллографическим» ступеням SB, расположенным под углом  $\phi = 45^\circ$  и  $135^\circ$  к горизонтальному краю секции. Природа образовавшихся ступенек связана с возникновением сжимающих напряжений под высоким давлением, что привело к эффекту одноосного сжатия ( $\epsilon = 0,2$ ). Полосы сдвига, образованные на образце после прокатки, расположены практически перпендикулярно направлению прокатки. Обнаруженные ступеньки, несомненно, являются следствием локальных дислокационных сдвигов. В зависимости от характера пластического течения ПС можно количественно описать с помощью различных структурных параметров. Наиболее важным из них является мощность ПС, которая определяется высотой ступеньки в области выхода ПС на поверхность образца, отнесенной к толщине ПС.



Мощность ПС можно описать истинной величиной деформации внутри ПС с помощью выражения [5]:

$$e_{\text{ПС}} = \ln\left(\frac{h}{t}\right), \quad (1)$$

где  $t$  – толщина ПС,  $h$  – высота ПС.

Показано, что величина деформации решающим образом влияет на мощность ПС, в особенности на высоту ступенек. Переход от деформации прокаткой ( $e = 0,4$ ) к интенсивной пластической деформации КВД ( $e = 2,6$ ) приводит к трехкратному увеличению средней мощности полос сдвига и среднего расстояния между ними. Максимальное значение высоты ступеньки ПС, обнаруженное при КВД, составляет 2,6 – 2,9 мкм, что соответствует мощности ПС, равной  $e = 4,0 - 4,2$ .

***Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90014. Funding. The reported study was funded by RFBR, project number 20-32-90014.***

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P.E.Donovan, W.M.Stobbs, The structure of shear bands in metallic glasses, Acta Met. 29 (1981) 1419-1436.
2. H.Rösner, M.Peterlechner, C.Kübel, V.Schmidt, G.Wilde, Density changes in shear bands of a metallic glass determined by correlative analytical transmission electron microscopy, Ultramicroscopy, 142 (2014), 1-9.
3. A.M.Glezer, E.V.Kozlov, N.A.Koneva, N.A.Popova, I.A.Kurzina, Plastic deformation of nanostructured materials, Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis Group, 2017, 320.
4. G.Abrosimova, A.Aronin, D.Fokin, N.Orlova, E.Postnova, The decrease of Young's modulus in shear bands of amorphous Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>La<sub>5</sub> alloy after deformation, Mater. Lett., 252 (2019), 114-116.
5. A.Zhilyaev, T.Langdon, Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications, Prog. Mater. Sci. 53 (2008), 893-979.

## ФАЗОВЫЕ И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВОВ

**Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Тимонина А.В., Колесников Н.Н.**  
*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия*  
*e-mail:borisenk@issp.ac.ru*

Халькогениды галлия, GaSe, GaS, GaTe - класс кристаллов полупроводниковых соединений, широко используемых в лазерной оптике ИК диапазона. Нецентросимметричные гексагональные кристаллы GaSe, GaS находят применение в нелинейной оптике. В последнее время исследователями было обнаружено положительное влияние легирования этих кристаллов на преобразования частот в ТГц диапазоне. С помощью легирования можно также контролировать ширину запрещенной зоны кристаллов AIIIIVI, что также актуально для применений в оптике и детектировании излучений. В связи с этим в данной работе изучено влияние легирования серой или эрбием на структуру, фазовый состав и некоторые свойства кристаллов GaSe.

Оптические свойства этих слоистых кристаллов существенно зависят от совершенства их структуры. Поэтому в данной работе исследованы дефекты кристаллической структуры, возникающие при выращивании из расплава чистых и легированных кристаллов GaSe и GaTe.

Стабильность свойств кристаллов определяется стабильностью их структуры. В работе, в частности, исследовано превращение из гексагональной в моноклинную решетку в объемном кристалле GaTe выращенном из расплава.

С помощью метода выращивания кристаллов GaSe вертикальной зонной плавкой под давлением аргона удалось ускорить процесс в 10 раз по сравнению с традиционным ростом по Бриджмену и получить монокристаллы диаметром 10-20 мм и длиной до 100 мм. Давление аргона выбирали экспериментально, чтобы избежать диссоциации соединения и массовых потерь. Полученный кристалл представлял собой монокристалл с гексагональной решеткой, преимущественно политип  $\alpha$ -GaSe  $a = 3.749\text{\AA}$ ,  $c = 15.907\text{\AA}$  (00-037-0931 PDF-2).

Наблюдалось два типа кристаллизации, в зависимости от скорости вытягивания и градиента температуры вблизи фронта роста: нормальный рост, путем послойного роста треугольных доменов параллельно плоскости базиса, и дендритный рост (Рис. 1а, б).

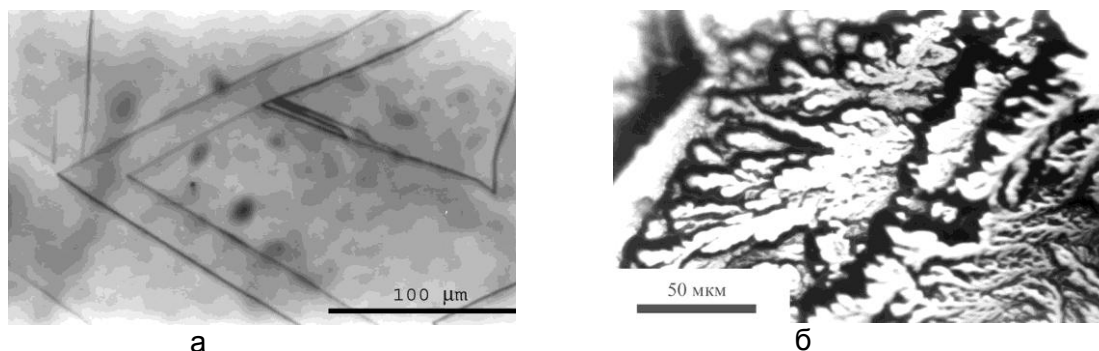


Рисунок 1- Рост кристалла GaSe из расплава: а- послойный рост, б- дендритный рост

Легирование серой кристаллов GaSe является довольно трудной задачей из-за различия давлений паров компонентов над расплавом и летучестью S. Были найдены условия синтеза двойных соединений GaSe и GaS и роста тройных соединений, соответствующих составов  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  во всем диапазоне концентрации серы. Были получены монокристаллы диаметром 12 мм и длиной около 50 мм, имеющие параметры решетки, линейно зависящие от концентрации легирующей добавки.

Параметры решеток, полученные из дифрактограмм, совпадают с соответствующими значениями, вычисленными для данных концентраций по закону Вегарда. Это указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов, в которых вся сера входит в твердый раствор. При этом ширина запрещенной зоны плавно менялась от 2 до 2.6 эВ, а светопропускание в ИК и видимом диапазоне было на уровне чистого GaSe.

Повышение нелинейных характеристик GaSe при легировании эрбием ограничивается очень малой его растворимостью. Увеличение содержания эрбия выше 1ат% приводит к образованию нескольких фаз, частицы которых создают дополнительные рассеивающие центры в кристалле. Благодаря найденным условиям выращивания из расплава методом безградиентной кристаллизации в горизонтальной печи, удалось повысить растворимость Er при данной концентрации в 2.5 раза по сравнению с полученной ранее. Методом порошковой рентгеновской дифракции было обнаружено, что помимо твердого раствора, в кристаллах присутствует только одна дополнительная фаза  $Er_2Se_3$   $Fm\bar{3}m$  (225) с параметром решетки  $a=5.71 \text{ \AA}$  (03-065-5593 PDF-2), которая имеет ориентационные соотношения с решеткой матрицы,  $(0001)/(111)[11\bar{2}0]/[\bar{1}10]$ .

Значительный вклад в уширение дифракционных пиков вносят дефекты упаковки, плоскость которых в GaSe параллельна базисной. Их появление в GaSe обусловлено, очевидно, границами политипов, обнаруженных с помощью рентгенофазового анализа в количестве 2-3об% в основной матрице  $\epsilon$ -GaSe (00-080-2271 PDF-2). Значение микротвердости по Виккерсу кристалла, легированного эрбием  $HV = 410 \text{ МПа}$ , что почти вдвое выше, чем для чистого GaSe:  $HV = 240 \text{ МПа}$ . Заметное увеличение микротвердости связано, вероятно, с упрочнением при образовании твердого раствора замещения GaSe:Er и с присутствием частиц кубической фазы  $Er_2Se_3$ , более твердой, чем слоистый GaSe. При этом заметно увеличивается и разброс значений HV, что связано с выделением частиц второй фазы.

Еще один материал в ряду кристаллов халькогенидов галлия - теллурид галлия, имеющий высокую подвижность носителей заряда, широкую прямую запрещенную зону, сравнимую с традиционными полупроводниками, который благодаря своей слоистости, может использоваться в виде тонких фольг в качестве материала полевых транзисторов, фотодетекторов, солнечных батарей. Выращенные из расплава кристаллы GaTe обычно имеют моноклинную кристаллическую решетку. Такие кристаллы были выращены методом Бриджмена в кварцевой ампуле со скоростью 2-6 мм/сутки. Применение метода вертикальной зонной плавки под давлением аргона позволило увеличить скорость выращивания до 9 мм/ч и получить кристаллы диаметром 20 мм и длиной до 70 мм. При этом, кристаллы имели гексагональную структуру. Появление метастабильной фазы в данном случае, вероятно, связано неравновесной кристаллизацией при большой скорости вытягивания кристалла в тигле из изотропного гексагонального графита. В выращенных из расплава кристаллах GaTe происходит фазовый переход из гексагональной в моноклинную решетку при нормальном давлении и комнатной температуре. Стадии превращения исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла. На лауэграммах кристалла, снятых в направлении падающего пучка перпендикулярного плоскости скола, заметна перестройка кристаллической решетки со временем. Из гексагональной она переходит в псевдогексагональную, появляются новые ориентации (рис. 2а, б). Переход в моноклинную структуру происходит в течение 12 месяцев. По завершении перехода рефлекссы остаются растянутыми, что указывает на присутствие внутренних напряжений (рис. 2в). На лауэграмме после 7 лет выдержки при комнатной температуре видны точечные рефлекссы, внутренние напряжения релаксируют (рис. 2г). Известен атомный механизм этого превращения, при котором гексагональная решетка, в которой все атомы связи Ga-Ga расположены между двумя атомами Te в направлении перпендикулярном атомным слоям, состоящим из того или другого сорта атомов, переходит в моноклинную, в которой каждая третья связь Ga-Ga повернута параллельно атомным слоям. Следует отметить, что динамика структурных

перестроек при таком полиморфном превращении в объеме наблюдалась впервые. При этом, из-за большого объемного эффекта превращения в кристалле возникают трещины, однако, он остается монокристаллом. Экспериментально установлено, что это обусловлено наличием инвариантной плоскости превращения (габитуса), которой является плоскость скола  $(0001)_h / (\bar{2}01)_m$ .

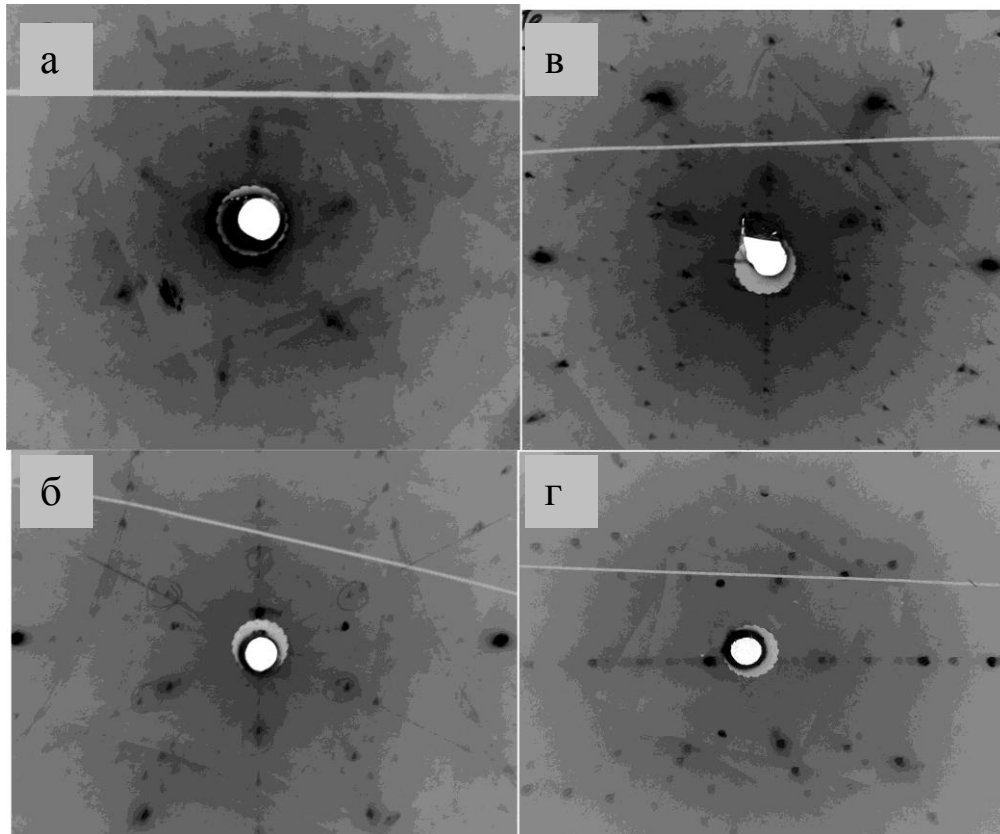


Рисунок 2 - Лауэграммы кристалла GaTe. Время после выращивания а – 6 месяцев, б – 8 месяцев, в – 12 месяцев, г – 7 лет.

Наряду с исследованиями структуры, в работе были измерены важные для практического применения полученных кристаллов свойства, такие как фотолюминесценция и светопропускание в ИК и видимом диапазоне спектра, а также исследованы возможности измерения микротвердости и нанотвердости полученных кристаллов. Эти методы измерения механических свойств оказываются достаточно надежными и информативными для контроля механической твердости, пластичности и прочности чистых и легированных слоистых кристаллов GaSe, GaS, GaTe.



## РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТАРЕНИЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ KCl

**Борисенко Е. Б., Гнесин Б. А.**

*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия*

*e-mail:borisenk@issp.ac.ru*

Щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) давно широко используются в лазерной оптике ИК диапазона. В последнее время, благодаря прозрачности этих кристаллов в ИК и ТГц диапазонах [1], они применяются также тогда, когда требуется прозрачность кристаллов одновременно в обоих оптических диапазонах, например, при накачке лазеров ТГц диапазона CO<sub>2</sub> лазером, излучающем на длине волны 10.6 мкм, и в других случаях.

Основными недостатками этих кристаллов являются их низкая механическая прочность и гигроскопичность.

В данной работе рассматриваются возможности упрочнения кристаллов KCl, чистых и легированных стронцием, при пластической деформации (ПД). Стронций в количестве 0.06 вес% добавляли в шихту KCl в виде SrCl<sub>2</sub> при выращивании кристаллов KCl из расплава. По данным рентгенофазового анализа при кристаллизации образуется твердый раствор. Исследованы изменения фазового состава, структуры и свойств кристаллов при хранении при комнатной температуре после ПД.

ЩГК хрупкие, их предельная деформация до разрушения при комнатной температуре не больше 30%. Чтобы достичь больших степеней деформации, нужно повысить температуру испытаний. Однако, многими исследованиями [2, 3] было показано, что при температуре около 0.55T<sub>m</sub> (T<sub>m</sub> – температура плавления) начинается динамическая рекристаллизация, приводящая к разупрочнению. В связи с этим, для упрочнения кристаллов KCl и KCl:0.06 вес% Sr были выбраны интервалы температуры деформации T<sub>d</sub>=0.41–0.51T<sub>m</sub> ниже начала динамической рекристаллизации, и скорости деформации  $\dot{\epsilon}=2 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Это позволило деформировать кристаллы без разрушения до 60-80%. При этом, предел текучести чистых кристаллов KCl увеличился в 10 раз: измеренный при комнатной температуре  $\sigma_y$  монокристалла составляет 2 МПа, а для поликристалла, полученного в результате ПД, он составлял 20 МПа, тогда как микротвердость увеличилась от 117 до 135 МПа. Однако, эффект упрочнения оказывается недолговечным. Уже через 1.5–2 месяца хранения при комнатной температуре механические характеристики, в том числе, предел текучести и микротвердость снижаются до значений исходного монокристалла. Напротив, в легированных кристаллах заметное упрочнение, приобретенное при ПД, сохраняется не менее 6 месяцев. Распределение полюсной плотности на прямых полюсных фигурах (ПФ) {220} указывает на то, что при деформации кристаллов формируется двойная текстура {001}<100>+{110}<001> (рис. 1а). Металлографические исследования показали, что в дальнейшем, при хранении при комнатной температуре в кристаллах чистого KCl происходит полигонизация субзерен, что приводит к разупрочнению. На ПФ наблюдается заметное рассеяние текстуры (рис. 1б). В легированных кристаллах в деформированной матрице через 2 недели хранения появляются новые зерна, с треугольной или прямоугольной огранкой на плоскости шлифа перпендикулярного оси сжатия <001>. Одновременно с появлением этих зерен, на ПФ появляются новые ориентации, двойниковые по отношению к исходной кубической текстуре {001}<100> (рис. 1в). С течением времени эти зерна продолжают расти, достигая размеров 10

$D=150-300$  мкм. Их объемная доля в течение 1.5 месяцев после ПД увеличивается, и составляет от 5% до 20% (рис. 1г), тем больше, чем выше скорость деформации. По границам таких зерен образуются частицы средний диаметр которых составляет  $d=5$  мкм (рис. 2 а, б). Объемная доля этих частиц составляет  $\alpha=0.06\%$ . Рентгенофазовый анализ дифрактограмм снятых со шлифа показал, что это частицы моноклинной фазы  $KCl \cdot 2SrCl_2$ , которая выделяется из твердого раствора при хранении кристалла после ПД. Она обладает оптической анизотропией, поэтому ее частицы наблюдаются в оптическом микроскопе в поляризованном свете. Именно они сдерживают дальнейший рост зерен в кристаллах  $KCl:Sr$ , тормозят рекристаллизацию. Благодаря тому, что рекристаллизация в легированных кристаллах замедляется на стадии роста двойниковых зерен, прирост механических свойств сохраняется в течение, как минимум, двух лет. Предел текучести оказывается выше соответствующих значений для чистого  $KCl$  в 2.5, а микротвердость нерекристаллизованной матрицы остается на уровне 185 МПа, т.е. в 1.5 выше, чем для чистого монокристалла  $KCl$ .

Было показано, что существует два механизма старения, оказывающих влияние на кинетику рекристаллизации деформированных кристаллов  $KCl:0.06\% Sr$ :

Первый механизм связан с выделением частиц фазы  $KSr_2Cl_5$  (00-039-1136 PDF-2  $a=8.872\text{\AA}$ ,  $b=7.843\text{\AA}$ ,  $c=12.633\text{\AA}$ ,  $\beta=89.92^\circ$ ), которые эффективно сдерживают миграцию границ зерен, согласно критерию Зинера [4]. Второй тип старения проявляется в появлении и постепенном усилении линии  $\{111\}$ , обычно очень слабой на дифрактограммах  $KCl$  (00-041-1476 PDF-2), и одновременном увеличении интенсивности диффузного рассеяния (ДР) по Хуангу [5]. Распределение максимумов интенсивности фона вблизи дифракционного пика  $\{220\}$  решетки  $KCl$  (в окрестностях  $1-3^\circ$ ) изменялось с течением времени от картины симметрии ДР 4-го порядка, связанной с ориентационной симметрией кристалла после деформации, до картины симметрии ДР 3-го порядка, связанной со взаимодействием точечных дефектов и их кластеров с примесью. Этот тип старения также обеспечивает стабильность деформированной матрицы и позволяет сохранять упрочнение пластически деформированных кристаллов.

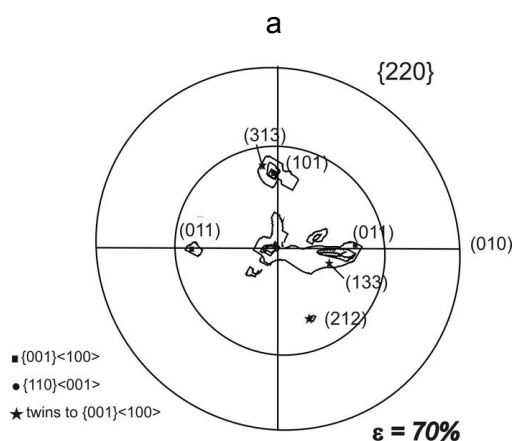


Рисунок 1а - ПФ  $\{220\}$   $KCl:Sr$  после деформации при  $T=150^\circ C$ ,  $\epsilon=70\%$

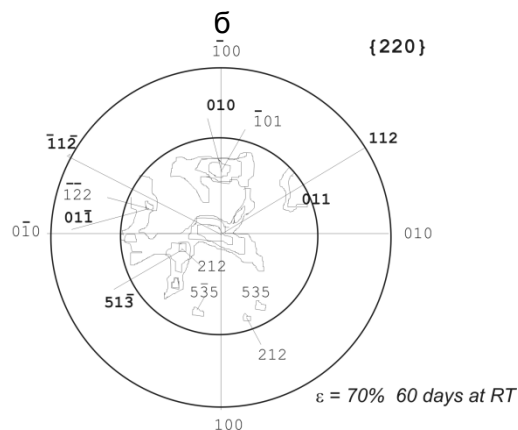


Рисунок 1б - ПФ  $\{220\}$   $KCl$  после деформации при  $T=150^\circ C$ ,  $\epsilon=70\%$  и хранения 60 дней при  $T=25^\circ C$

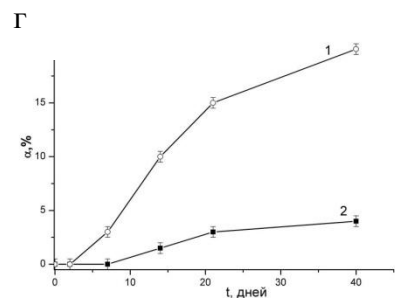
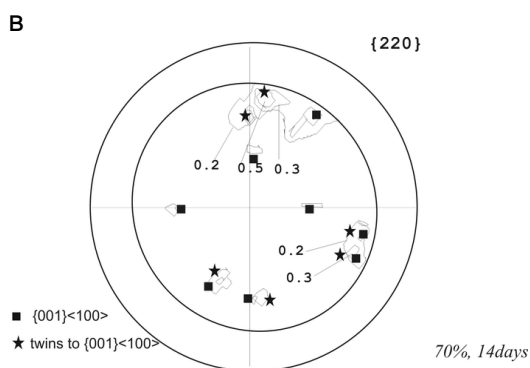


Рисунок 1в,г - Кристалл KCl:Sr после деформации при  $T=150^{\circ}\text{C}$ ,  $\varepsilon=70\%$ : в – ПФ после хранения 14 дней при  $T=25^{\circ}\text{C}$ , г- зависимость доли двойниковых зерен от времени.

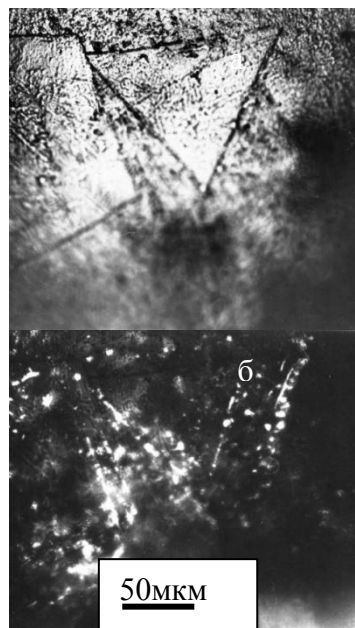


Рисунок 2а, б - Зерна двойников {001}<100> в кристалле KCl:Sr после деформации при  $T=150^{\circ}\text{C}$ ,  $\varepsilon=70\%$  и хранения 14 дней при  $T=25^{\circ}\text{C}$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплунов И.А., Кропотов Г.И., Роголин В.Е., Шахмин А.А. О прозрачности щелочно-галогидных кристаллов в терагерцовой области спектра // Оптика и спектроскопия. - 2020. - Т. 128, № 10. - С. 1473-1477.
2. Guillope M., Poirier J. P. Dynamic recrystallization during creep of single crystalline halite // J. of Geoph. Res. - 1979. - V. 84, No. B10. - p. 5557-5567.
3. Вальковский С. Н., Имаев М. Ф. Влияние старения на рекристаллизацию и механические свойства поликристаллов NaCl, получаемых горячей деформацией // ФТТ. - 1982. - Т. 24, № 1. - С. 3229-3232.
4. Штремель М.А. / Прочность сплавов. Ч. II. М.:МИСиС, 1997. - 390 с.
5. Dosch U., Schubert U., Metzger H., Peisl J. Diffuse X-ray scattering from interstitial nitrogen in niobium. II. Diffuse scattering due to heavily distorting point defects // J. Phys. F: Met. Phys. - 1984. - V. 14. - p. 2467-2473.

**ПРОЦЕССЫ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ВБЛИЗИ КОНТУРА  
РАЗНОНАПРАВЛЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОЛЕ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР  
СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ**

**Махутов Н.А., Макаренко И.В., Макаренко Л.В.**

*Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия*

*E-mail: [I.V.Makarenko@yandex.ru](mailto:I.V.Makarenko@yandex.ru)*

В работе получены критериальные уравнения процесса упругопластического деформирования, на основе расчетно-экспериментальных результатов и численных расчетов параметров нелинейной механики разрушения, при наличии разноориентированных поверхностных полуэллиптических трещин в сварных соединениях аустенитных нержавеющей сталей в диапазоне температур от комнатных до криогенных.

Предложенная модель кинетики разрушения подтверждена фактическими результатами испытаний сварных образцов с исходными полуэллиптическими произвольно ориентированными дефектами под действием малоциклового нагружения.

Развивающаяся поверхность трещины модулируется и обосновывается на основе расчетно-экспериментальных результатов и численных расчетов с помощью программного комплекса ANSYS с использованием деформационных критериев разрушения [1].

На основе [1-5] исследуются параметры кинетики нелинейной механики поврежденности материала с учетом математической модели анизотропии его свойств. Для материала с рассеянным полем микродефектов связь напряжений и деформаций может быть представлена уравнением

$$\sigma_{ij} = \psi C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^m \quad (1)$$

Изменение параметра поврежденности  $\psi$  по закону

$$\frac{d\psi}{dN} = F(c, \psi, n, \gamma, \mu, m, \sigma_c) \quad \text{при} \quad (\sigma_c \geq \sigma_{th} \psi^\gamma), \quad (2)$$

$$\sigma_c = \sqrt{3s_{ij}s_{ij}/2} \quad (3)$$

где  $c, m, n, \mu, \gamma, \sigma_{th}$  - положительные константы материала;  $N$  - число циклов нагружения;  $s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_{kk} \delta_{ij} / 3$  - компоненты девиатора напряжений; компоненты тензора  $\sigma_{ij}$  - напряжений и  $\varepsilon_{kl}$  - деформаций;  $C_{ijkl}$  - тензор начальной жесткости.

Известно, что при решении задачи о предельном равновесии неограниченного тела с трещиной, на основании упругой расчетной модели [6-7] развитие трещины происходит по плоскостям максимальных растягивающих напряжений, согласно условию.

$$K_{\theta\beta}(p, q, g, \varphi, \theta, \beta, T, K_I, K_{II}, K_{III}) \cdot K_{IC}^{-1} \leq 1, \quad (4)$$

где  $p, q, g$  - взаимно перпендикулярные внешние нагрузки,  $\varphi$  - эллиптический угол,  $T$  - температура,  $\beta, \theta$  - углы, определяющие ориентацию площадки максимальных растягивающих напряжений,  $K_{\theta\beta}$  - коэффициент интенсивности напряжений при заданном направлении плоскости трещины,  $K_j$  - коэффициент



интенсивности напряжений для соответствующей модели разрушения ( $j = I, II, III$ ),  $K_{IC}$  - критический коэффициент интенсивности напряжений. В данном исследовании используется стационарное температурное поле  $T(x,y)$ , удовлетворяющее в соответствующей области уравнению Лапласа  $(\partial^2 T / \partial x^2) + (\partial^2 T / \partial y^2) = 0$ .

На основе нелинейной механики термопластического разрушения, с учетом работ [1-3], получены функциональные зависимости относительных критических коэффициентов интенсивности деформаций  $\bar{K}_{je}$  и напряжений  $\bar{K}_j$  для зон сварного шва, сплавления и основного металла от температуры и толщины соединения ( $t$ ),  $\ell_{ij}$  - размеры дефекта, определяющихся следующим классом эмпирических уравнений в границах экспериментально полученных величин.

$$\bar{K}_{Cj} = (k_{1j} + k_{2j} \cdot T) - (k_{3j} + k_{4j} \cdot T)(t - k_{5j})^2. \quad (5)$$

$$\bar{K}_{je} = F_j (\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}, \ell_{ij}, m, \theta, \beta, \varphi, T) \quad (6)$$

В итоге, предложены предельные функции разрушения  $f_{FCJ}$ , применимые для широкого класса сварных соединений аустенитных нержавеющей сталей и позволяющие регламентировать работоспособность, ресурс, живучесть сварных элементов оборудования при наличии в них дефектов моделирующихся по типу наклонных полуэллиптических трещин при выполнении условия предразрушения  $f_{FJ} \leq f_{FCJ}$ .

$$f_{FCJ} = f(\bar{K}_{Cj}, T, t) \quad (7)$$

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект – 20-19-00769.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Махутов Н.А.. Конструкционная прочность, ресурс и техногенная безопасность. В двух частях. - Новосибирск, «Наука», 2005, - 1110 с.
2. N.A Makhutov, I.V. Makarenko, L.V. Makarenko. Analysis and simulation of kinetics of elasto-plastic weld failure in structures at cryogenic temperatures. 2019 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. V. 681. WR2019.
3. Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Calculation and experimental analysis of the stress-strain state for inclined semi-elliptical surface cracks / Inorganic Materials. - 2017. - Vol. 53, N 15. - P. 1502 – 1505.
4. Zhao Jun, Xing. The asymptotic study of fatigue growth based on damage mechanics// Engn. Fracture Mecanichs. - 1995. - V.50, No. 1. - P. 131-141.
5. L.W. Carey. The effect of low temperatures on the fatigue of high-strength structural grade steels, in: 20th European Conference on Fracture, Procedia Materials Science, vol. 3, 2014, pp. 209–214.
6. В.В. Панасюк, М.П. Саврук. Плоская задача теплопроводности и термоупругости для тел с трещинами// Успехи механики. - 1984. - Т.№2. –С.75-115.
7. В.Э. Партон, Е.М. морозов. Механика упругопластического разрушения – М.: Наука. 1985.- 502 с.

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ И КВД НА ТВЕРДОСТЬ И МОДУЛЬ УПРУГОСТИ СПЛАВА Ti–2.2 ВЕС.% Fe

Горнакова А.С.<sup>1</sup>, Прокофьев С.И.<sup>1</sup>, Афоникова Н.С.<sup>1</sup>, Тюрин А.И.<sup>2</sup>,  
Страумал Б.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им. Г.Р. Державина,  
Тамбов, Россия, alenahas@issp.ac.ru

### Введение

Титановые сплавы широко используются для различных применений благодаря относительно низкой плотности и высокой прочности, высокой температурной и коррозионной стойкости и хорошей биосовместимости. У титана и его сплавов имеется две стабильных аллотропных модификации:  $\alpha$ Ti – низкотемпературная и  $\beta$ Ti – высокотемпературная. Кроме того, титан имеет фазу высокого давления  $\omega$ , которая присутствует и в ряде его сплавов в качестве метастабильной фазы, например, после интенсивной пластической деформации (ИПД). С помощью различных термомеханических обработок можно варьировать фазовый состав, морфологию и дисперсность микроструктуры титановых сплавов, и, тем самым, их механические свойства в широком интервале. В частности, механические свойства титановых сплавов могут быть значительно улучшены с помощью обработки кручением под высоким давлением (КВД). Однако, это может вызвать нежелательные фазовые превращения, а также другие сопутствующие микроструктурные изменения.

Цель данной работы является исследование влияния на твердость и модуль Юнга сплава Ti–2.2вес.% Fe термообработки (предварительного отжига в трех различных областях фазовой диаграммы Ti–Fe и закалки) и последующей КВД-обработки.

### Методика эксперимента

Сплав Ti–2.2вес.% Fe был приготовлен из титана марки ТИ-1 (йодидный титан 99.98 %) и железа (99.97 %) в индукционной печи в атмосфере чистого аргона. Из полученного цилиндрического слитка сплава  $\varnothing 10$  мм были нарезаны шайбы толщиной 0.7 мм. Затем образцы запаивали в вакуумированные ( $\sim 4 \times 10^{-4}$  Па) кварцевые ампулы. Затем образцы отжигались при трех различных температурах: в двухфазной области ( $\alpha$ Ti)+TiFe при 470°C (673 часов), в двухфазной области ( $\alpha$ Ti)+( $\beta$ Ti) при 615°C (270 часов) и в однофазной области ( $\beta$ Ti) при 950°C (270 часов), см. рис. 1. После отжига они закаливались в воде. После термообработки образцы подвергали КВД при комнатной температуре при приложенном давлении 7 ГПа, 5 оборотах плунжера при скорости вращения 1 об/мин. После КВД толщина образцов составила 0.35 мм.

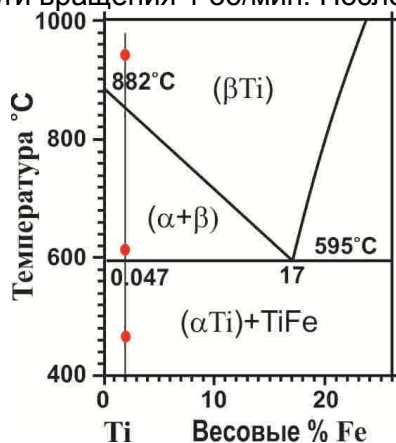


Рисунок 1 - Часть фазовой диаграммы Ti-Fe, отмеченные точки соответствуют температурам предварительного отжига

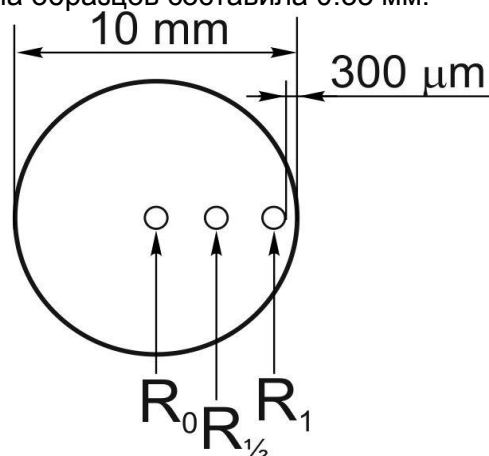


Рисунок 2 - Схема проведения измерений твердости сплавов Ti–2.2вес.% Fe

Измерения твердости ( $H$ ) и модуля Юнга ( $E$ ) проводили на приборе TI-950 Tribointender, оснащенного индентором Берковича (НИИ «НТ и НМ» ТГУ, Тамбов), при комнатной температуре и максимальной нагрузке (200 мН): в центре, на середине радиуса и вблизи края образца (рис. 2). Структурно-фазовый анализ образцов проводился с использованием рентгеновского дифрактометра Siemens D-500. Определение элементного состава и изучение микроструктуры образцов проводили с помощью СЭМ высокого разрешения Supra 50VP с системой микроанализа INCA Energy+, оснащенной приставкой для энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments, и 200 кВ просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100.

### **Результаты и обсуждение**

Результаты исследований показали, что твердость и модуль упругости образцов зависит как от температуры предварительной термообработки, так и от локализации области проведения измерений. Целью данной работы было связать различия в значениях твердости локальных областей со структурными особенностями каждого образца.

После отжига при 950°C и 615°C и закалки в образцах присутствовали  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы, а после отжига при 470°C и закалки –  $\alpha$ -фаза и TiFe. При этом, во всех образцах  $\alpha$ -фаза составляла более 90 объемных процентов.

Дифрактометрия показала, что КВД-обработка привела к образованию  $\omega$ -фазы, в результате, во всех образцах присутствовали фазы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\omega$ . Наибольшее содержание  $\omega$ -фазы после КВД наблюдалось в образцах, отожженных при 470°C и 615°C. В образце, отожженном при 950°C, объемные доли фаз  $\alpha$  и  $\omega$  близки, 44 % и 41 %, соответственно. Следует отметить, что с увеличением температуры предварительного отжига доля  $\alpha$ -фазы после КВД растет от 8 до 44 %.

Дифрактометрия показала, что во всех образцах объемная доля  $\omega$ - фазы растет от центра к краю образца, а объемная доля  $\alpha$ - фазы падает. Объемная доля  $\beta$ -фазы падает при 470°C, при 950°C доля  $\beta$ -фазы растет, в то время как для 615°C заметных изменений, для данной фазы, не зафиксировано.

Максимальные значения твердости наблюдаются вблизи середины радиуса образцов, а максимальные значения модуля Юнга - в центре образцов. Мы предполагаем, что один из факторов оказывающих существенное влияние на  $H$  и  $E$  - это сочетание объемных долей фаз  $\alpha/\beta/\omega$ .

### **Выводы**

1. Показано, что значения твердости и модуля Юнга сплава Ti–2.2вес.% Fe зависят не только от температуры предварительного отжига перед КВД-обработкой, но и сильно локализованы относительно области проведения измерений.

2. Самые высокие значения твердости (5,8 ГПа) и модуля Юнга (152,7 ГПа) получены при измерениях на середине радиуса образца сплава, отожженного при 615°C в двухфазной области ( $\alpha$ Ti)+(  $\beta$ Ti).

**Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН при частичном финансировании РФФИ (грант 19-58-06002).**

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ И КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ Ti-Fe

Горнакова А.С.<sup>1</sup>, Страумал Б.Б.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Черноголовский научный центр РАН, г. Черноголовка, Россия  
[alenahas@issp.ac.ru](mailto:alenahas@issp.ac.ru)

### Введение

Сплавы на основе титана имеют широкую область применения благодаря своим уникальным характеристикам. Для дальнейшего улучшения свойства этих сплавов требуются новые термомеханические подходы к их обработке. В свою очередь, интенсивная пластическая деформация (ИПД) позволит кардинально изменять фазовый состав, микроструктуру и механические свойства материала. Свойства титана и его сплавов, вызванные кручением под высоким давлением (КВД), которое является одной из методик ИПД, изучаются уже достаточно давно. Тем не менее, вопросов о влиянии термообработки в сочетании с КВД-обработкой, которые приводят к изменению фазового состава и механических характеристик, не становится меньше.

Известно, что титан имеет три аллотропные модификации: низкотемпературную  $\alpha$ Ti-фазу, высокотемпературную  $\beta$ Ti-фазу и фазу высокого давления  $\omega$ Ti. Из литературных данных известно, что в системе Ti-Fe существует несколько метастабильных фаз, которые образуются в результате закалки из ОЦК решетки  $\beta$ -твердого раствора. При низком содержании Fe ( $\leq 5$  масс.% Fe), в результате закалки можно получить гексагональный плотноупакованный  $\alpha'$ -мартенсит. Также существуют два интерметаллических соединения FeTi и Fe<sub>2</sub>Ti, которые обладают: кубической структурой типа CsCl и гексагональной структурой типа MgZn<sub>2</sub>, соответственно.

Работа основана на результатах пяти опубликованных статей [I-V], посвященных исследованию фазовых превращений в сплавах Ti-Fe (0.5÷10 вес. % Fe) после термической обработки и КВД.

### Методика эксперимента

Была исследована серия сплавов Ti-Fe, с содержанием железа от 0,5 до 10 масс.% Fe. Сплавы были изготовлены из компонентов высокой чистоты (йодидного титана 99,9% и железа 99,97%) методом индукционного плавления в атмосфере аргона. Расплав заливали в охлаждаемый водой медный тигель диаметром 10 мм. Из выплавленных слитков Ti-Fe были вырезаны диски толщиной 0.7 мм, каждый из которых запаивался в вакуумированную кварцевую ампулу с остаточным давлением  $4 \times 10^{-4}$  Па. Ампулы с образцами отжигали в температурном диапазоне от 580 до 950°C (см. таблицу 1), т. е. в однофазной ( $\beta$ ) и двухфазной ( $\alpha + \beta$ ) областях фазовой диаграммы Ti-Fe. После отжига образцы закаляли в воде при комнатной температуре (не разбивая ампулы). Отожженные диски далее были деформированы КВД в устройстве типа наковален Бриджмена. КВД происходило при комнатной температуре, давление 7 ГПа, со скоростью 1 оборот в минуту и от 0.1 до 5 оборотов наковальни.



Таблица 1 - Предварительные отжиги серии сплавов Ti-Fe перед проведением КВД-обработки.

Сплав	T, °C	t, час.	Ссылка
Ti-0,5 масс.% Fe	950	104	[V]
	620	270	[III]
Ti-1 масс.% Fe	950	104	[III], [IV], [V]
	800	270	[III]
Ti-2,2 масс.% Fe	950	104/100/104	[I], [III], [V]
	800	270/270/120	[I], [III], [IV]
	620	270	[I], [III]
Ti-4 масс.% Fe	950	104	[I], [III], [V]
	800	270/270/237	[I], [III], [IV]
	800	100	[II]
	620	270	[I], [III]
	580	840	[IV]
Ti-7 масс.% Fe	800	270	[III]
	600	1160	[III]
Ti-10 масс.% Fe	800	270	[III]
	680	550	[I]
	600	1160	[III]

Структурно-фазовый анализ образцов проводился на порошковом дифрактометре Philips X'Pert с излучением Cu-K<sub>α1</sub>. Были рассчитаны объемные доли α-, β- и ω-фаз на основе сравнения интегральных интенсивностей с погрешность ±2-3%. Микроструктурные исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega TS5130 мм (Oxford Instruments). Просвечивающая электронная микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения были сделаны на просвечивающем электронном микроскопе TITAN 80-300.

### Результаты и обсуждение

Было изучено влияние легирования титана железом (до 10 масс. % Fe) на формирование ω-фазы при КВД-обработке. При сдвиговой деформации под одноосным давлением выраженная ориентационная связь между соседними зернами α- и ω-фаз сопровождается предпочтительной ориентацией, которая распознается как “основная” кристаллографическая текстура в α-фазе. Это представляет благоприятным для реализации α/ω -преобразования в условиях КВД. Количество оставшейся после КВД ω-фазы зависит от концентрации железа. В сплавах, содержащих β-фазу, добавление железа к титану изменяет соответствие решетки между β- и ω-фазами, и их наилучшее соответствие облегчает фазовые превращения β/ω по сравнению с чистым титаном. Наилучшее соответствие между решетками β и ω достигается при 4 масс. % Fe. Фазовое превращение β/ω при 4 масс. % Fe не нуждается в массопереносе и, следовательно, является мартенситным. При других концентрациях железа происходит очень быстрый диффузионный массоперенос, управляемый КВД. Соответствующие коэффициенты диффузии  $D_{КВД}$  на много порядков выше значений  $D$  для обычной объемной диффузии при температуре обработки КВД (300 К). КВД-управляемые фазовые превращения α/ω и β/ω можно различить на ранней стадии деформации из-за различной растворимости железа в предшественниках α- и β-фаз, соответственно. Образование почти свободной от железа ω-фазы подразумевает α/ω -переход и создает условия для последующего перераспределения атомов железа между богатой железом и обедненной железом ω-фазой под воздействием КВД. Достаточно однородное распределение железа имеет место в ω-фаза в установившемся состоянии КВД. Таким образом, уменьшение объемной доли ω-фазы при концентрациях выше 4 масс. % Fe обусловлено

уменьшением содержания  $\alpha$ -фазы в исходных состояниях, а также более выраженным рассогласованием решеток между  $\beta$ - и  $\omega$ -фазами.

#### Выводы

1. Результаты исследований показали влияние легирования титана железом на образование  $\omega$ -фазы при КВД, количество образовавшейся  $\omega$ -фазы после КВД зависит от концентрации железа в исходных сплавах.

2. В сплавах, содержащих  $\beta$ -фазу, добавление железа к титану изменяет соответствие решеток между  $\beta$  и  $\omega$ -фазами, а их наилучшее соответствие облегчает фазовое превращение  $\beta/\omega$ .

3. Была исследована термостабильность  $\omega$ -фазы и других микроструктурных особенностей, возникающих при КВД в титановых сплавах. Проведенные *in-situ* высокотемпературные рентгеновские дифракционные измерения показали, что трансформация при нагревании идет следующим образом:  $\omega \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$ .

4. Впервые наблюдались фазовые переходы в мартенсите  $\alpha'$ , а также превращения  $\alpha' \rightarrow \omega$ , обусловленные КВД в сплавах Ti-Fe. Параметры решетки  $\alpha'$  мартенсита снижались с увеличением содержания железа в сплаве. Кроме этого, после КВД параметры решетки  $\alpha'$  увеличились по сравнению с параметрами чистого  $\alpha$ -Ti.

**Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН при частичном финансировании РФФИ (грант 19-58-06002).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Straumal, A. Kilmametov, A. Gornakova, A. Mazilkin, B. Baretzky, A. Korneva, P. Zięba. Archives of Metallurgy and Materials. - 64 (2019). - 457–465.

2. Kriegel M.J., A. Kilmametov, V. Klemm, C. Schimpf, B.B. Straumal, A.S. Gornakova, Y. Ivanisenko, O. Fabrichnaya, H. Hahn, D. Rafaja. Adv. Eng. Mat. (2018)1800158 (1-9).

3. Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Mazilkin A.A., Straumal B.B., Hahn H., Gornakova A.S., Fabrichnaya O.B., Kriegel M.J., Rafaja D. Acta Materialia. - 144 (2018). - 337-351.

4. Kriegel M.J., A. Kilmametov, M. Rudolph, B.B. Straumal, A.S. Gornakova, Y. Ivanisenko, O. Fabrichnaya, H. Hahn, D. Rafaja. Advanced Engineering Materials. (2018) 1700933.

5. Kilmametov A., Yu. Ivanisenko, B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, A.S. Gornakova, M.J. Kriegel, O.B. Fabrichnaya, D. Rafaja, H. Hahn. Scripta Mater. - 136 (2017). - 46–49.

## ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОСЛЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ В ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОМ ТИТАНЕ

Шурыгина Н.А.<sup>1</sup>, Черетаева А.О.<sup>2</sup>, Глезер А.М.<sup>1,3</sup>, Дьяконов Д.Л.<sup>1</sup>,  
Сундеев Р.В.<sup>1,4</sup>, Томчук А.А.<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва, Россия, shnadya@yandex.ru

<sup>2</sup> Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти, Россия

<sup>3</sup> НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия

<sup>4</sup> РТУ МИРЭА, г. Москва, Россия

<sup>5</sup> МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия

Данная работа посвящена детальному анализу влияния малых концентраций марганца и железа на структуру, механические и электрохимические характеристики технически чистого титана марки ВТ1-0 после деформационной обработки в камере Бриджмена путем больших пластических деформаций кручением при высоком квазигидростатическом давлении (КВД).

В качестве материала для исследований были выбраны образцы двух составов технически чистого титана ВТ1-0, имеющие отличие в содержании микродобавок Mn и Fe, но практически одинаковое содержание других микролегирующих элементов (примесей) Al, Mo и Si (табл.1). В первом случае суммарное содержание (Mn+Fe) составляло 0,130 мас.% (Ti-1), а во втором случае – 0,668 мас.% (Ti-2). Таким образом, суммарное различие в содержании микроэлементов  $\Delta_{(Mn+Fe)}$  между более «чистым» материалом Ti-1 и более «грязным» материалом Ti-2 составляло 0,538 мас. %, причем основные различия приходятся на содержание Mn. Важно подчеркнуть, что оба состава титана относятся к одной и той же марке ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91).

Таблица 1 – Химический состав изученных сплавов титана, мас.%

Сплав ВТ1-0	Ti	Mn	Fe	Al	Mo	Si
Ti - 1	99,6	<b>0,054</b>	<b>0,076</b>	0,199	0,013	0,013
Ti - 2	99,5	<b>0,580</b>	<b>0,088</b>	0,198	0,014	0,012

Образцы в исходном состоянии представляли собой пластины толщиной 200 мкм, перед КВД они были отожжены при 800 °С в течение 3 часов. Оба материала (Ti-1 и Ti-2) в исходном состоянии имели равноосную структуру зерен со средним размером  $\approx 150$  мкм. Затем образцы были подвергнуты КВД ( $P = 6$  ГПа) в камере Бриджмена при комнатной температуре со скоростью вращения и при числе полных оборотов подвижного бойка 1 об/мин и  $N = 1/4; 1/2; 1; 2; 3$  и 4 соответственно.

Установлено, что определенное содержание микролегирующих элементов (Mn и Fe) оказывает заметное влияние на ряд структурных параметров и физико – химических свойств технически чистого титана при больших пластических деформациях методом КВД. Показано, что увеличение суммарной концентрации Mn и Fe от 0,130 мас.% до 0,668 мас.% приводит к снижению объемной доли  $\omega$ -фазы, к повышению объемной доли рекристаллизованных зерен  $\alpha$ -фазы и соответственно к снижению объемной доли деформационных фрагментов  $\alpha$ -фазы, к снижению среднего размера рекристаллизованных зерен при  $N \geq 2$  и к росту микротвердости при всех значениях  $N$ . Наблюдается также снижение стационарного потенциала коррозии в 1М-растворе соляной кислоты и увеличение коррозионной стойкости всех образцов после длительной выдержки более 90 суток в 1М-растворе соляной кислоты при 25°С. Концентрация микролегирующих элементов (Mn и Fe) не оказывает влияния на размер деформационных фрагментов титана после деформационной обработки методом КВД.

## МОЛЕКУЛЯРНО–ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Гостевская А.Н., Маркидонов А.В., Коваленко В.В.

Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк,  
Россия.; [lokon296@mail.ru](mailto:lokon296@mail.ru)

Фемтосекундная лазерная импульсная абляция материала привлекла значительное внимание и была интенсивно изучена [1 – 4]. Такой метод признан в качестве эффективного подхода в микрообработке и микропроизводстве [5, 6]. По сравнению с обычным длинным лазерным импульсом при обработке материалов фемтосекундный лазер вызывает небольшие побочные повреждения обрабатываемого материала, что приводит к высокой точности и разрешению. Понимание всестороннего знания процессов взаимодействия фемтосекундного лазерного импульса с материалом является существенным шагом в микрообработке и микропроизводстве. С быстрым развитием лазерной технологии можно контролировать параметры лазерного импульса, такие как беглость лазера, размер луча, длительность импульса и частоту повторения лазера. Лазерная резка применяется во многих промышленных процессах в качестве компромисса между эффективностью и точностью. Вырывание и резка металлов при помощи лазерной абляции состоит из двух механизмов: vaporization и выноса расплава [7 – 10]. Данный процесс так же, включает в себя взаимодействия между различными фазами. Для создания поверхности лазерной резки высокого качества, требуется основополагающие понимание главных процессов, однако наблюдения за лазерной резкой ограничены чрезвычайно короткими периодами времени. Кроме того, этот процесс включает сложные взаимодействия между различными фазами. В этом исследовании [8 – 11] авторы использовали численное моделирование, чтобы наблюдать переходные явления, связанные с лазерной резкой и абляцией.

Лазерно-индуцированные структурные изменения происходят на чрезвычайно коротких временных промежутках, находясь где-то между естественными циклами колебаний атомов или молекулы и несколькими пикосекундами. Эти изменения вызваны сложным сочетанием процессов, включающих в себя передачу световой энергии, динамику носителей, нагрев и механические процессы [12 – 16].

Моделирование с применением метода молекулярной динамики позволяет получить подробную информацию об эволюции и структурных изменениях материала, подвергнутого лазерному облучению [17, 18].

В настоящее время существуют способы, которые базируются на построении термических моделей [19], рассмотрении энергетического баланса лазерного излучения [20], что дает возможность оценить воздействие лазерной абляции на структурное изменение поверхностного слоя материала. После проведенного анализа литературных источников было установлено, что молекулярно-динамическое моделирование дает возможность объединить теоретические прогнозы в лазерной абляции и сопоставить полученные экспериментальные данные с ними.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Jansen, A. Direct measurement of electron–phonon coupling  $\alpha^2F(\omega)$  using point contacts: Noble metals. / A. Jansen, F. Mueller, P. Wyder. // *Physical Review B*. – 1977. – Pp. 325 – 1328.
2. Dobrzanski, L.A. Laser surface treatment of multicrystalline silicon for enhancing optical properties. / L.A. Dobrzanski [et al.] // *Materials Processing Technology*. – 2008. – Vol. 201, №1. – Pp. 291 – 296.
3. Chen, J.K. A semiclassical two–temperature model for ultrafast laser heating. / J.K. Chen, D.Y. Tzou, J.E. Beraun // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2006. – Vol. 49. – Pp. 307–316.

4. Zhang, Y. An Interfacial Tracking Method for Ultrashort Pulse Laser Melting and Resolidification of a Thin Metal Film. / Y. Zhang, J.K. Chen // *Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2008. – Vol. 130. – Pp. 62401.
5. Sugioka, K. Femtosecond laser 3D micromachining: a powerful tool for the fabrication of microfluidic, optofluidic, and electrofluidic devices based on glass / K. Sugioka [et al.] // *Lab on a Chip*. – 2014. – Vol. 14. – Pp. 3447 – 3458.
6. Cheng, J. A review of ultrafast laser materials micromachining / J. Cheng [et al.] // *Optics and Laser Technology*. – 2013. – Vol. 46. – Pp. 88 – 102.
7. Chen, J.K. A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating. / J.K. Chen, D.Y. Tzou, J.E. Beraun // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2006. – Vol. 49, №1 – 2. – Pp. 307 – 316.
8. Yoo, J. H. Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon / J. H. Yoo, R. E. Russo, S. H. Jeong, R. Greif. // *Journal of applied physics*. – 2000. – Vol. 88, №3. – Pp. 1638 – 1649.
9. Gogoll, S. Laser damage of CaF<sub>2</sub>(111) surfaces at 248 nm / S. Gogoll, E. Stenzel, M. Reichling [et al.] // *Applied surface science*. – 1996. – Vol. 96 – 98. – Pp. 332 – 340.
10. Imamova, S. E. Molecular dynamics simulation using pair and many body interatomic potentials: ultrashort laser ablation of Fe / S.E. Imamova, P.A. Atanasov, N.N. Nedialkov [et al.] // *Nuclear instruments and methods in physics research section b: beam interactions with materials and atoms*. – 2005. – Vol. 227, №4. – Pp. 490 – 498.
11. Lai, H. Y. Laser-irradiated thermodynamic behaviors of spallation and recombination at solid-state interface / H. Y. Lai, P.-H. Huang // *Applied surface science*. – 2008. – Vol. 254, №13. – Pp. 3067 – 3073.
12. Nedialkov, N. N. Molecular dynamics simulation study of deep hole drilling in iron by ultrashort laser pulses / N. N. Nedialkov, P. A. Atanasov. // *Applied Surface Science* – 2006. – Vol. 252. – Pp. 4411 – 4415.
13. Lai, H. Y. Molecular Dynamics Analyses of the Femtosecond Laser-induced Grain Boundary Spallation / H.Y. Lai, P.-H. Huang, J. Chin // *Chinese Institute of Engineers*. – 2007. – Vol. 28. – Pp. 577 – 583.
14. Nedialkov, N. Ablation of metals by ultrashort laser pulses / N. Nedialkov, P. Atanasov, S. Imamova // *Institute of Physics and IOP Publishing Limited* – 2004. – Vol. 37, №4. – Pp. 638 – 643.
15. Lai, H. Y. Atomistic simulations of spallation dynamics in multilayer thin-film interface excited by femtosecond laser / H. Y. Lai, P.-H. Huang // *Elsevier Science Publishing Company, Inc.* – 2008. – Vol. 41, №4. – Pp. 498–507.
16. Gong, X. G. Molecular Dynamics Simulation of Pulsed Laser Ablation / X. G. Gong, G. Yang, P. Li // *International journal of modern physics B*. – 2011. – Vol. 25, №4. – Pp. 543 – 550.
17. Ji, P. Femtosecond laser processing of germanium: an ab initio molecular dynamics study / P. Ji, Y. Zhang. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2013. - Vol. 46. - Pp. 495108.
18. Yang, C. Molecular dynamics studies of ultrafast laser-induced phase and structural change in crystalline silicon / C. Yang, Y. Wang, X. Xu. // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2012. – Vol. 55. – Pp. 6060 – 6066.
19. Willis, D. A. The effect of melting-induced volumetric expansion on initiation of laser-induced forward transfer / D. A. Willis, V Grosu. // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 253, №10. – Pp. 4759 – 4763.
20. Fardel R. Energy Balance in a Laser-Induced Forward Transfer Process Studied by Shadowgraphy / R Fardel, M Nagel, F Nuesch // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – Pp. 11628 – 11633.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТЕПЕНИ УЧАСТИЯ ГРАНИЦ ЗЁРЕН В ПРОЦЕССЕ РОСТА ЗЁРЕН

Сурсаева В.Г.

Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Московская область, 142432, Россия

E-mail: [sursaeva@issp.ac.ru](mailto:sursaeva@issp.ac.ru)

Процессы рекристаллизации и 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 рекристаллизации с разной степенью влияния. Поэтому изучение процессов на индивидуальных границах и тройных стыках получило такое распространение.

Цель работы – экспериментально оценить степень проявления важных свойств границ зёрен, таких как стационарность движения, склонность к фазовому переходу фасетирования, проявлению гистерезиса зернограницной подвижности при росте зёрен. В данной работе приводятся статистические данные появления фасетирования и гистерезиса на границах наклона

Границы зёрен можно разделить на границы общего типа и особые. В понятие особые границы мы включаем границы, которые проявляют свойства, связанные с их структурой, которая характеризуется высокой степенью упорядоченности.

Если наложить две кристаллические решётки соседних зёрен, развёрнутых на некоторый угол вокруг выбранной кристаллографической оси, общей для двух зёрен, то вдоль некоторых направлений атомы будут совпадать с некоторой периодичностью, которую принято характеризовать величиной, обратной числу совпадающих узлов  $\Sigma$ . Наиболее исследуемый вид особых границ – границы наклона. Ось разворота зёрен лежит в плоскости границы. Такие границы можно характеризовать углом разворота вокруг оси и плоскостью залегания границы. Число совпадающих атомов сильно зависит от этих параметров. Чем больше число совпадающих атомов в плоскости границы, тем более упорядоченная её структура. Однако для изучения кинетических свойств мы должны выбрать подвижную границу наклона, чтобы получать значения подвижности в разумное время, до образования канавки термического травления, которая является тормозом для движения границы. Такую границу можно найти, если изменять угол разориентации вокруг выбранной оси и положение плоскости залегания границы.

Работа выполнена на индивидуальных специально изготовленных границах наклона  $[11\bar{2}0]$  и  $[10\bar{1}0]$  с углами разориентации зёрен в интервале  $15\div 90^\circ$ . Двумерные бикристаллы с границей наклона были выращены из высокочистого Zn (99.999 wt.%) с помощью модифицированного Bridgman метода [1]. Исследование процесса миграции было проведено на плоских ( $10*2*100$ мм) бикристаллах в форме полупетли по методике с постоянной движущей силой [1]. Наблюдалось и фиксировалось *in-situ* движение и форма границ зёрен в ходе высокотемпературного отжига в температурном интервале  $350\text{C} \div 410\text{C}$  с использованием поляризованного света в оптическом микроскопе. Каждый изотермический отжиг продолжался  $60\div 300$  сек; температура в высокотемпературной приставке к микроскопу стабилизировалась в течение нескольких секунд. Отжиги проводились в защитной атмосфере чистого аргона, что предохраняло образцы от окисления.

Надежные данные подвижности границ могут быть получены в ходе стационарного движения. Однако стационарное движение возможно только в очень узком классе геометрических конфигураций, приведенном на рис.1. Такая зернограницная система может двигаться стационарно. Подвижность границ зерен в форме полупетли рассчитывалась исходя из экспериментально измеренных значений ее скорости движения в соответствии с формулой [1]:

$$A_{ГЗ} \equiv \frac{V \cdot a}{2\theta} = m_{ГЗ} \sigma_{ГЗ} = A_{0ГЗ} \exp\left(-\frac{H_{ГЗ}}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $A_{ГЗ}$  – приведенная подвижность границы зерна,  $H_{ГЗ}$  энтальпии активации движения границы, угол в вершине полупетли  $\theta$ ,  $a$  – ширина среднего зерна,  $V$  экспериментально измеренная скорость движения,  $\sigma_{ГЗ}$  – зернограничная энергия. В данной работе приводятся статистические данные движения границ наклона.

В ходе движения границы могут фасетироваться. Образование равновесных фасеток диктуется зависимостью поверхностной энергией от ориентации, в то время как образование неравновесных фасеток вызвано анизотропией скорости роста кристаллов. Реальная форма искривлённой перемещающейся части границы состоит из плоских и искривлённых сегментов.

Характерные особенности явления зернограничного фасетирования:

1. Одним из важных результатов эксперимента является тот факт, что фасетки наблюдались даже при 95% от температуры плавления. Это указывает на то, что анизотропия зернограничной энергии существует до очень высоких температур.

2. Большое разнообразие наблюдаемых фасеток. Разнообразие и частота зернограничных фасеток, так же как неточное соответствие между положением фасеток и плоскостей с высокой плотностью совпадающих узлов, изменение со временем спектра фасеток говорит о том, что чисто геометрических факторов недостаточно, чтобы объяснить экспериментальные результаты. Основываясь на наших результатах, можно предположить, что кинетические факторы в большей степени способствуют зернограничному фасетированию, нежели энергетические.

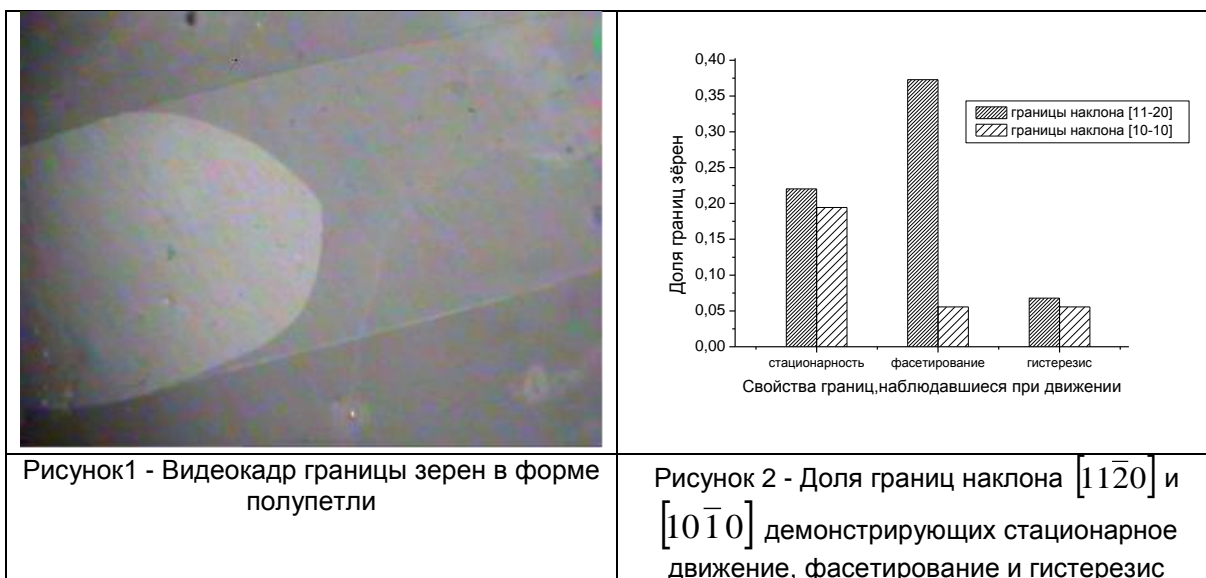
3. Мы обнаружили, что фасетирование обратимо: если нагревать образец и следить за одной фасеткой, то ее длина укорачивается и при определённой температуре она исчезает, форма границы принимает вид полуокружности. При охлаждении от этой температуры фасетка появляется вновь при той же температуре, и её длина растёт.

4. При высоких температурах переход исчезновения фасетки начинается со скругления уголков фасеток. Мы наблюдали такой переход в оптический микроскоп, возможно, что на атомном уровне граница всё ещё фасетирована. При температуре исчезновения фасетки мы наблюдали плавный переход в месте сопряжения фасетки с искривлённым участком. С точки зрения термодинамики при переходе первого рода форма переходного участка должна описываться степенным законом с показателем 3/2. Однако, в нашем случае этого не наблюдается. Можно предположить, что это не равновесная фасетка, а кинетическая.

Температурная зависимость зернограничной подвижности сложная, редко идеально следует Аррениусовской зависимости. Сложный характер зернограничного движения не позволяет однозначно судить о причинах отклонения температурной зависимости подвижности от Аррениусовской. Более того, температурная зависимость при изотермических отжигах при ступенчатом нагреве и охлаждении, не совпадает. Такое несоответствие трактуется как гистерезис зернограничной подвижности.

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 зернограницной полупетли гистерезис наблюдается лишь на 4 границах. Мы предполагаем, что гистерезис вызван фазовым переходом фасетирования (рис.2).

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. На температурной зависимости подвижности зернограницной полупетли  $[10\bar{1}0]$  также наблюдается гистерезис на 2 границах. Предполагается, что он вызван зернограницным структурным фазовым переходом.

#### Выводы

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.2).

**Работа выполнена в рамках госзаказа и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00168).**

#### Литература

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТЕПЕНИ УЧАСТИЯ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ В ПРОЦЕССЕ РОСТА ЗЁРЕН

Сурсаева В.Г., Семёнов В.Н.

Институт физики твердого тела, РАН,  
Черноголовка, Московская область, 142432, Россия

E-mail: [sursaeva@issp.ac.ru](mailto:sursaeva@issp.ac.ru)

Свойства материала в значительной мере зависят от однородности микроструктуры. Поликристалл представляет собой сложную систему границ, движущихся под действием поверхностного натяжения и взаимодействующих в тройных стыках. Поликристалл-это система сильно взаимодействующих друг с другом границ и тройных стыков, и поэтому естественно ожидать в такой ситуации наличия сильных корреляций структуры и свойств поликристалла с его топологией, типом границ и тройных стыков.

Цель работы – оценить степень участия тройных стыков в росте зёрен экспериментально изучая их движение на специально изготовленных индивидуальных тройных стыках.

Методика.

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  $[10\bar{1}0]$  с углами разориентации  $15\div 90^\circ$ . Двумерные трикристаллы были выращены из высокочистого Zn (99.999 wt.%) с помощью модифицированного Bridgman метода [1]. Исследование процесса миграции тройных стыков было проведено на плоских ( $10*2*100$ мм) трикристаллах в форме полупетли по методике с постоянной движущей силой [1]. Наблюдалось и фиксировалось *in-situ* движение и форма тройных стыков в ходе высокотемпературного отжига в температурном интервале  $350\text{C} \div 410\text{C}$  с использованием поляризованного света в оптическом микроскопе. Каждый изотермический отжиг продолжался  $60\div 300$  сек; температура в высокотемпературной приставке к микроскопу стабилизировалась в течение нескольких секунд. Отжиги проводились в защитной атмосфере чистого аргона, что предохраняло образцы от окисления. Подобно границам зерен надежные данные подвижности тройного стыка могут быть получены в ходе стационарного движения. Однако стационарное движение зернограничных систем с тройным стыком возможно только в очень узком классе геометрических конфигураций, приведенном на рис.1. Такая зернограничная система может двигаться стационарно., а анализ её движения позволяет нам понять влияние подвижности тройного стыка на его миграцию

Подвижность тройного стыка рассчитывалась исходя из экспериментально измеренных значений скорости движения системы границ с тройным стыком в соответствии с формулой [1]:

$$A_{TC} \equiv \frac{V \cdot a}{2 \cos \theta - \sigma_3 / \sigma} = m_{TC} \sigma_{ГЗ} a = A_{0TC} \exp\left(-\frac{H_{TC}}{kT}\right), \quad (1)$$

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

Экспериментальные результаты.

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 5 групп:

1. Стыки, которые не меняют при изотермическом отжиге ни положения, ни формы.
2. Стыки, которые меняют положение и форму при стационарном движении и описываются стыковой кинетикой  $\Lambda \rightarrow 0$ .
3. Стыки, которые меняют положение и форму при стационарном движении и описываются граничной кинетикой  $\Lambda \rightarrow \infty$ .
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  $\Lambda \rightarrow \infty$ , ни стыковой кинетикой  $\Lambda \rightarrow 0$ .
6. Стыки, демонстрирующие гистерезис подвижности тройных стыков.

Статистические данные из наших экспериментов представлены на рис. 2.

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.

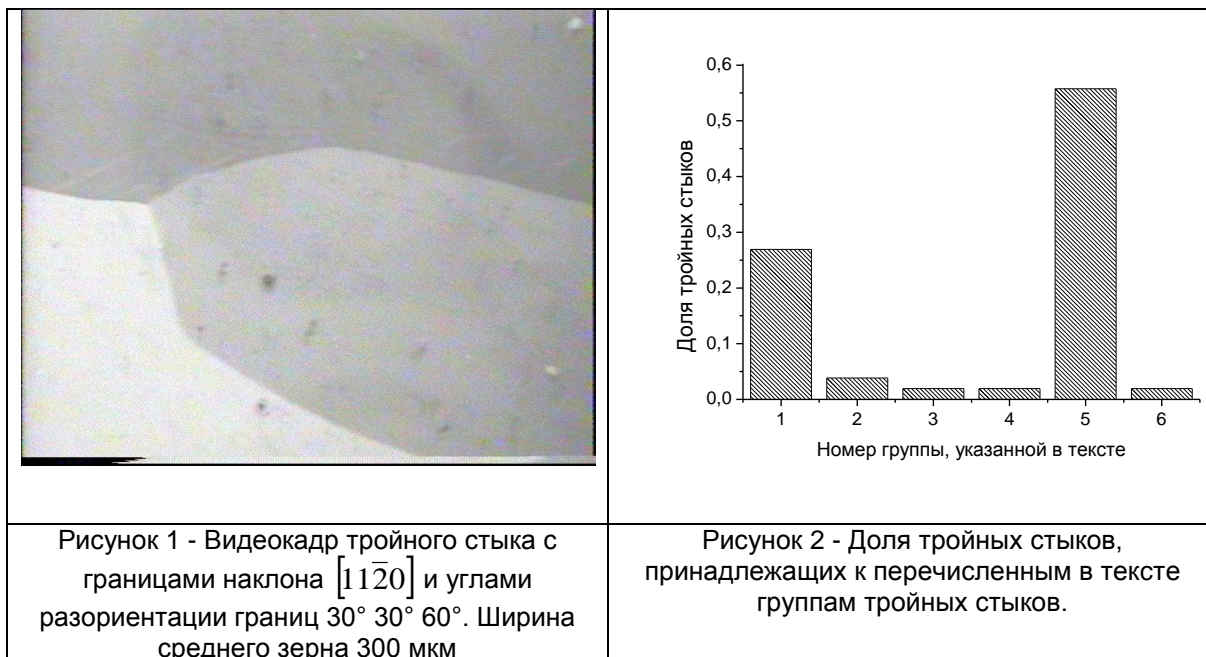
Группа 2-4. Стыков, которые описываются классическими уравнениями стационарного движения, в реальных структурах встречается очень мало, так как при повышении температуры отжига из-за разности термических коэффициентов возникают дополнительные напряжения и, как следствие, – различные дефекты кристаллического 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.

Количественное распределение исследованных тройных стыков, относящихся к вышеперечисленным группам показано на рис.2. Меньше 10% составляют стыки, которые демонстрируют стационарное движение и, измерения движения на которых, могут быть использованы для получения подвижности.

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. 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 [1].



В своих работах мы утверждаем, что причиной гистерезиса зернограницной и стыковой подвижностей являются фазовые переходы на границах зёрен [1]. К ним относятся фазовые переходы фасетирования - дефасетирования, появление и исчезновение рёбер (фазовые переходы огрубления) и структурные фазовые переходы (упорядочения и разупорядочения на границе). Все эти переходы сопровождаются перемещением атомов, поэтому при любом переходе есть период нестационарного движения. Поскольку в наших экспериментах мы изучаем стационарное движение, и все наши теории зернограницного движения и движения тройных стыков основаны на этом предположении, то естественно поднимается вопрос как быстро устанавливается стационарность движения. Нестационарность тройных стыков особенно ярко проявляется в ходе роста зёрен. Она возникает не только из-за нестационарности движения самих границ зёрен, но и за счёт топологических перестроек в поликристалле. Они заключаются в исчезновении мелких зёрен и переключениях границ. Кроме того, из-за внутренних напряжений в поликристалле при нагреве и охлаждении аккомодация границами дислокаций вызывает локальные изменения структуры границ и тройных стыков, в результате чего меняется кинетика движения тройных стыков. С повышением температуры, кинетика, которая определяется движением стыков, меняется на кинетику, которая определяется границами зёрен. Может даже наблюдаться безактивационное движение.

**Работа выполнена в рамках госзаказа и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00168).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сурсаева В.Г. Гистерезис подвижности тройных стыков. Деформация и разрушение материалов, 2021, 2, стр. 2-7.

## ТЕСТОВОЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОЕ НАПЫЛЕНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ

**Соснин К.В., Романов Д.А., Пронин С.Ю., Филяков А.Д.**  
*Сибирский государственный индустриальный университет,  
Новокузнецк, Россия, k.sosnin@mail.ru*

В настоящем материале сообщается об изучении фазового состава электровзрывных покрытий на основе молибдена и титана для медицинских применений. Покрытия были получены экологически безопасным и перспективным методом электровзрывного напыления. Примененная обработка позволяет добиться точного регулирования фазового состава. Полученные результаты исследования фазового состава приведены в таблице 1. Детализация используемой установки, режимов формирования покрытий и марки имплантатов в настоящее время не приведены для обеспечения патентной чистоты.

Таблица 1 - Фазовый состав электровзрывных покрытий на основе молибдена и титана

Номер режима обработки	Фазовый состав, масс. %	
	Mo	Ti
1	5	95
2	10	90
3	15	85
4	20	80
5	25	75
6	30	70
7	35	65
8	40	60
9	45	55
10	50	50
11	55	45
12	60	40

Приведем фотографии поверхности электровзрывных покрытий (рис. 1).

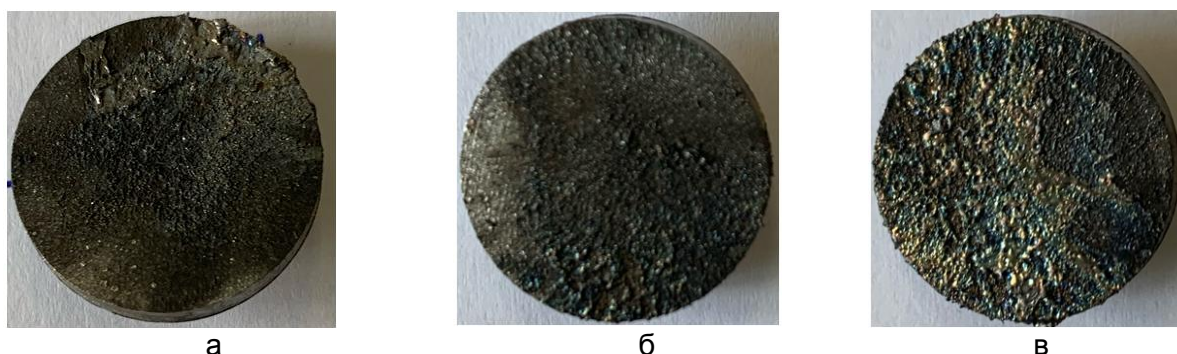


Рисунок 1 - Внешний вид поверхности молибденовых покрытий, полученных в режимах электровзрывного напыления 1 (а), 9 (б) и 16 (в)

Анализ таблицы 1 показал, что примененная обработка позволяет точно регулировать фазовый состав. В будущем это позволит использовать предлагаемый метод напыления покрытий для коммерческого использования в различных имплантатах.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-486.2020.8 и кандидатов наук МК-5585.2021.4, а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00044.**

## **ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОЕ ПОКРЫТИЕ СИСТЕМЫ WC-AG-N ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ И АЗОТИРОВАНИЯ: СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА**

**Московский С.В., Почетуха В.В., Романов Д.А., Громов В.Е.**  
*Сибирский государственный индустриальный университет,  
Новокузнецк, Россия, psk-svm@yandex.ru*

Комбинированным методом, сочетающим электровзрывное напыление, электронно-пучковую обработку и азотирование получено покрытие на основе серебра, меди, карбидов и нитридов вольфрама. Методами современного физического материаловедения (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ) изучены структура и фазовый состав покрытий. Определены износостойкость, коэффициент трения, твердость и электроэрозионная стойкость. Износостойкость покрытий повышается в 1,48, коэффициент трения – в 1,14, твердость – в 3,08, модуль Юнга – в 5,16 раза по сравнению с медной подложкой. Электропроводность покрытий на 0,8 % ниже электропроводности серебра. Покрытия выдерживают 7000 циклов включения/выключения при испытаниях на электроэрозионную стойкость. Причиной высокого уровня свойств является формирование композиционных покрытий со средней толщиной 65 мкм на основе серебряной матрицы и высокотвердых, высокомодульных включений WC, W<sub>2</sub>C<sub>0,84</sub> и WN в соотношении 59,7; 24,8; 2,9 и 12,6 масс. % соответственно.

Для дугостойких контактов переключателей мощных электрических сетей используют сплавы на основе меди, серебра, алюминия, платины, золота молибдена, вольфрама и других химических элементов. Такие сплавы должны обладать определенным комплексом свойств, в том числе высокой электропроводностью, теплопроводностью, дугостойкостью, стойкостью против коррозии и др. Этим требованиям отвечают композиционные материалы на основе матрицы, обладающей высокой электропроводностью и наполнителя с высокой дугостойкостью. В качестве матрицы используют такие металлы как медь, серебро, золото, платина и сплавы на их основе. В качестве наполнителя применяют оксиды цинка, олова, меди, кадмия и других металлов, карбиды и нитриды вольфрама и молибдена. Несмотря на приемлемые характеристики этих композиционных материалов их применение неэффективно с экономической точки зрения по сравнению с формированием аналогичных покрытий на поверхности экономичных подложек. Однако, получить такие композиционные покрытия до сих пор не представляется возможным из-за ряда проблем их формирования, в том числе низкой адгезии покрытий, либо невозможности получения покрытия из-за технологических особенностей того или иного метода. Исключение составляет метод электровзрывного напыления, позволяющий формировать композиционные покрытия, в том числе, и с высокой электроэрозионной стойкостью. Улучшить качество поверхности электровзрывных покрытий, гомогенизировать их объем и создать наноструктурное состояние позволяет обработка низкоэнергетическими электронными пучками. Повысить твердость электровзрывных покрытий возможно с применением азотирования. Современная физика конденсированного состояния в качестве одного из приоритетных направлений указывает разработку методов повышения эксплуатационных характеристик материалов.

***Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-486.2020.8 и кандидатов наук МК-5585.2021.4, а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00044.***



## ПОКРЫТИЕ Ag-Ni-N, СФОРМИРОВАННОЕ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ НА МЕДИ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Почетуха В.В., Романов Д.А., Громов В.Е.

*Сибирский государственный индустриальный университет,  
Новокузнецк, Россия, v.pochetuha@mail.ru*

Электрические контакты выключателей электрических сетей независимо от того, что они эксплуатируются с момента демонстрации Т.А. Эдисоном в 1879 г., остаются актуальным объектом фундаментальных и прикладных исследований. Основной технологией промышленного производства контактов переключателей мощных электрических сетей до сих пор остается метод порошковой металлургии. Такие электрические контакты обладают однородной и воспроизводимой структурой во всем объеме изделий. Однако совершенствование этой технологии не может обеспечить низкую пористость готовых изделий, что снижает электропроводность контактов. С целью улучшения электропроводности изделий, получаемых методом порошковой металлургии, в их состав вводят дорогостоящие химические элементы.

Другим методом получения объемных материалов дугостойких электрических контактов является метод электронно-лучевого испарения и последующей вакуумной конденсации. Электрические контакты, полученные этим методом, неоднородны по структуре. Например, для системы W-Cu эта неоднородность проявляется в периодическом чередовании слоев вольфрама и меди переменной толщины. Получение же покрытий, обеспечивающих высокую дугостойкость электрических контактов, в промышленном масштабе в настоящее время до сих пор не реализовано. Это связано с трудностями формирования композитной структуры покрытий и достижения их высокой адгезии. Альтернативным, указанным выше методам, является электровзрывной метод формирования дугостойких покрытий. Основой структурообразования в электровзрывных покрытиях являются динамические ротации напыляемых частиц, которые формируют вихревую иерархически организованную структуру.

Комбинированные технологии, сочетающие различные методы воздействия на структуру и свойства материала, в настоящее время являются одним из интенсивно развивающихся направлений модификации металлов и сплавов. В работе выполнено исследование структуры и свойств покрытия состава Ag-Ni-N, сформированного на меди комбинированным методом, сочетающим электровзрывное напыление, облучение импульсным электронным пучком и последующее азотирование в плазме газового разряда низкого давления. Показано, что износостойкость покрытия толщиной до 80 мкм превышает износостойкость меди на 13 %; коэффициент трения покрытия на 3,5 % ниже коэффициента трения меди; твердость покрытия превышает твердость меди на 13 %. Установлено, что основным элементом покрытия является серебро, в значительно меньшем количестве присутствуют никель и медь. Между покрытием и подложкой выявлен переходный слой толщиной до 8 мкм, обогащенный атомами никеля. Показано, что покрытие сформировано твердыми растворами на основе меди, никеля и серебра, а также содержит нитриды никеля серебра и меди. Выявлено, что фазовый состав покрытия существенным образом зависит от плотности энергии пучка электронов (при постоянных значениях длительности и количества импульсов воздействия пучка). Установлено, что покрытие имеет субмикро- нанокристаллическую структуру. Размеры кристаллитов, формирующих покрытие, изменяются в пределах от 50 нм до 1 мкм.

***Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-486.2020.8 и кандидатов наук МК-5585.2021.4, а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00044.***

**ПОКРЫТИЕ СИСТЕМЫ SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag-N, СФОРМИРОВАННОГО НА МЕДИ  
КОМПЛЕКСНЫМ МЕТОДОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

**Романов Д.А., Почетуха В.В., Громов В.Е.**

*Сибирский государственный индустриальный университет,  
Новокузнецк, Россия, romanov\_da@physics.sibsiu.ru*

Цель работы – анализ структуры и свойства покрытия состава SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag-N, сформированного на меди комплексным методом, сочетающим электровзрывное напыление, облучение импульсным электронным пучком и последующее азотирование в плазме газового разряда низкого давления.

После формирования покрытия образцы облучали импульсным электронным пучком (17 кэВ, 20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 5 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>) и подвергали азотированию в плазме газового разряда низкого давления на установке «КОМПЛЕКС». Режим азотирования: 520 °С, 5 часов.

Исследование дефектной субструктуры и элементного состава покрытия осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на CuKα-излучении. Анализ фазового состава осуществлен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Твердость покрытия измеряли с помощью ультрамикротестера Shimadzu DUH-211 (Pn = 30 мН). Трибологические свойства покрытия изучали на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester («TRIBOtechnic», Франция) в условиях сухого трения. Тест на износостойкость проводился в геометрии «шарик-диск» при следующих параметрах: шарик из стали ШХ15 диаметром 6 мм, нагрузка 3 Н, дистанция 300 м, радиус трека износа 2 мм, скорость перемещения шарика 25 мм/с. Износостойкость образцов с покрытием рассчитывали после проведения профилометрии трека износа.

В результате трибологических испытаний обнаружено, что износостойкость медного образца с покрытием состава SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag-N составляет 3,4•10<sup>-5</sup> мм<sup>3</sup>/Н•м и превышает износостойкость меди без покрытия (9,6•10<sup>-5</sup> мм<sup>3</sup>/Н•м) в 2,8 раза. Коэффициент трения образцов с покрытием (μ = 0,479) меньше коэффициента трения меди без покрытия (μ = 0,679) в 1,4 раза. Выявлен различный характер изменения коэффициента трения при трибологических испытаниях. Образец с покрытием характеризуется более длительной стадией приработки по сравнению с образцом без покрытия. Таким образом, сформированное комплексным методом покрытие состава SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag-N кратно превосходит трибологические характеристики меди.

Твердость покрытия измеряли на поперечном шлифе вдоль трех дорожек, проходящих перпендикулярно поверхности покрытия. Твердость покрытия достигает максимального значения, превышающего твердость подложки на 10.

Показано, что толщина покрытия ≈ 100 мкм. Износостойкость медного образца с нанесенным покрытием превышает износостойкость меди без покрытия в ≈ 2,8 раза. Коэффициент трения образцов с покрытием (μ = 0,479) меньше коэффициента трения меди без покрытия (μ = 0,679) в ≈ 1,4 раза. Установлено, что твердость покрытия увеличивается по мере приближения к подложке и достигает максимального значения ≈ 1400 МПа (твердость подложки 1270 МПа). Методами микрорентгеноспектрального анализа установлено, что основным химическим элементом покрытия является серебро, в значительно меньшем количестве присутствуют медь, олово, индий, кислород и азот. Методами рентгенофазового анализа установлено, что основными фазами покрытия являются твердые растворы на основе меди и серебра.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00141).**



## НАПЛАВКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ ТЕПЛОСТОКИХ СТАЛЕЙ ВЫСОКОЙ ТВЕРДОСТИ

Малушин Н.Н., Ковалев А.П., Романов Д.А., Громов В.Е.  
Сибирский государственный индустриальный университет,  
Новокузнецк, Россия, nmalushin@mail.ru

Для плазменной наплавки использовали установку УД-417. Наплавка велась с присадкой порошковой проволоки ПП-Р2М9Ю диаметром 3,7 мм на заготовки из стали 30ХГСА. Наплавку вели по винтовой линии с шагом 10–12 мм при режиме: сварочный ток  $I_{св} = 240–260\text{А}$ , напряжение на дуге  $U_{д} = 50–55\text{В}$ ,  $u_{н} = 18\text{ м/ч}$ , скорость подачи порошковой проволоки  $u_{п.п.} = 60\text{ м/ч}$ , смещение с зенита 10–12 мм, длина дуги  $l_{д} = 20\text{ мм}$ . Наружные и внутренние дефекты наплавки при визуальном осмотре валков, ультразвуковой и магнитной дефектоскопии не обнаружены. Качество наплавленной поверхности удовлетворительное.

На поверхности наплавки наблюдается явно выраженная ориентированная дендритная структура. Основная часть поверхности материала представляет собой перлитные зерна. В стыках и по границам зерен располагается цементит, который представляет собой карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  и соединения на основе железа, вольфрама и молибдена, переменного состава  $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{N}$ ,  $\text{FeWN}_2$  и  $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ . Присутствует также нитрид алюминия. После наплавки с высокотемпературным отпуском, ориентированная дендритная структура практически не просматривается. Видны более четкие границы перлитных зерен. В стыках и по границам зерен располагается сложный карбонитрид на основе металлов состава  $\text{Me}_6\text{NC}$ . Наружные и внутренние дефекты наплавки (поры, трещины и шлаковые включения) не наблюдаются.

Разработаны способ многослойной наплавки и порошковая проволока для плазменной наплавки в среде азота типа стали Р2М9Ю, шихта которой дополнительно содержит азотированный феррохром. Многослойная плазменная наплавка с регулируемым термическим циклом и совместное легирование наплавленного металла позволяет получить металл, не склонный к образованию трещин в состоянии близком к закаленному металлу с твердостью наплавленного металла 59–60 HRC, а после высокотемпературного отпуска 62–66 HRC. Регулирование напряженного состояния и предотвращение образования холодных трещин в наплавленных теплостойкими сталями высокой твердости деталях горно-металлургического оборудования происходит за счет проявления эффекта кинетической пластичности в процессе мартенситного превращения. Приведена характерная структура поверхности наплавленного металла типа стали Р2М8Ю. Структура наплавленного металла близка по своему составу к структуре теплостойкой стали типа Р2М8Ю в закаленном состоянии. Дефекты наплавки (поры, трещины, шлаковые включения) и дефекты структуры в наплавленном слое отсутствуют. Отсутствие дефектов благоприятно сказывается на стойкости наплавленных деталей. Повышенная твердость и износостойкость наплавленных деталей объясняются наличием в структуре твердого раствора  $\alpha\text{-Fe}$  и карбонитридов  $\text{Me}_6\text{NC}$ . Промышленные испытания в реальных заводских условиях показали, что изготовленные с применением плазменной наплавки активного слоя теплостойкими сталями высокой твердости с регулируемым термическим циклом наплавленные детали обладают повышенной стойкостью (в 1,5–2,0 раза) по сравнению с серийными деталями.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-486.2020.8 и кандидатов наук МК-5585.2021.4, а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00044.**

## ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЬ ПРЕДЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Матлин М.М., Казанкин В.А., Казанкина Е.Н.

Волгоградский ГТУ, Волгоград, Россия, e-mail: matlin@vstu.ru

Для оценки свойств конструкционных материалов, кроме наиболее часто используемых предела текучести и временного сопротивления, определяют также сопротивление разрушению  $S_k$ , а также максимальную пластичность – сужение в шейке  $\psi_k$ . Для повышения конструкционной прочности целесообразно стремиться к увеличению параметров, характеризующих предельные состояния материала. В то же время следует отметить, что в конструкторских расчетах эти характеристики используются относительно редко, поскольку они являются характеристикой физической прочности материала; при этом в процессе эксплуатации конструкции, как правило, не доводятся до разрушения. При этом, например, истинное сопротивление разрыву является одной из важных характеристик (наряду с другими характеристиками прочности), определяющей пригодность материала к листовой штамповке. Стандарт [1], описывает методику экспериментального определения  $S_k$  и  $\psi_k$  путем испытания образцов на растяжение. В работе [2] эта методика усовершенствована, однако и она предусматривает изготовление специальных образцов, вырезанных из готовой детали, что очевидно, приводит к частичному или полному разрушению испытываемой детали. Очевидно, что эти методы невозможно использовать при необходимости стопроцентного контроля деталей, а также при малых размерах деталей.

Оперативный неразрушающий контроль  $S_k$  и  $\psi_k$  путем царапания поверхности испытываемого материала алмазным конусом с использованием специального оборудования был предложен в работе [3]. Следует отметить, что в ряде исследований, например в [4], показано, что дефекты структуры металла влияют не только на предел текучести (однозначно зависящий от твердости), но и на величину истинного сопротивления разрыву. В связи с этим предложен [5] метод определения  $S_k$  по параметрам однократного упругопластического внедрения сферического индентора. При этом измеряют остаточную и упругую части полного сближения индентора в контакте с поверхностью детали, определяют радиус кривизны поверхности отпечатка под нагрузкой, определяют величину давления  $q$  на поверхности отпечатка, по которому вычисляют истинное сопротивление разрыву

$$S_k = a \cdot q + b. \quad (1)$$

По результатам экспериментального исследования установлено, что для широкого круга углеродистых и легированных конструкционных сталей,  $a=0,257$ ,  $b=635$  (МПа).

Разработанный метод неразрушающего определения относительного сужения после разрыва [6] базируется на закономерностях модуля пластичности  $M$  материала [7]. Модуль пластичности, как и контактный модуль упрочнения (пластическая твердость НД [8]) является комплексной характеристикой механических свойств материала (предела текучести, истинного сопротивления разрыву, коэффициента упрочнения). Так, согласно [7] с уменьшением модуля пластичности (что соответствует уменьшению предела текучести) и с увеличением истинного сопротивления разрыву  $S_k$  относительное поперечное сужение  $\psi_k$  увеличивается. Метод предусматривает внедрение сферического индентора в испытываемую

поверхность детали, определение контактного модуля упрочнения (пластической твердости НД), по которому определяют модуль пластичности  $M$  испытуемого материала по формуле

$$M = c \cdot \text{НД}^d, \quad (2)$$

где « $c$ » и « $d$ » коэффициенты, зависящие от химического состава испытуемого материала.

Значение относительного сужения после разрыва  $\psi_k$  определяют с учетом истинного сопротивления разрыву  $S_k$  испытуемого материала по зависимости

$$\psi_k = \frac{S_k}{M}. \quad (3)$$

Зависимость (3) в новой форме устанавливает взаимосвязи между всеми существенными параметрами, определяющими величину относительного сужения после разрыва: пластические свойства материала при контактной деформации (от них зависит пластическая твердость), прочностные свойства материала (от них зависит истинное сопротивление разрыву), пластические свойства материала при растяжении (от них зависит относительное сужение после разрыва и, следовательно, модуль пластичности), а также коэффициенты  $c$  и  $d$ , значения которых зависят от химического состава испытуемого материала. Установлено, что углеродистых и легированных конструкционных сталей,  $c=0,12$ ,  $d=0,65$ .

Экспериментальную проверку описанных методов проводили на образцах, изготовленных из углеродистых и легированных конструкционных сталей различного уровня прочности и пластичности.

В качестве индентора использовали стальной закаленный шарик диаметром 5 мм, а для сталей с пластической твердостью большей, чем 4500 МПа – сферический индентор из твердого сплава.

Полученные результаты сопоставляли с традиционным методом определения  $S_k$  и  $\psi_k$  путем испытания образцов на растяжение согласно стандарту [1], которые проводили с помощью программно-технического комплекса для испытания металлов ИР 5143-200. Фрагменты результатов испытаний приведены в таблицах 1 и 2; как видно погрешность оперативного определения  $S_k$  и  $\psi_k$  не превышает (5...6)% и имеет характер двухстороннего разброса.

Таблица 1 - Значения истинного сопротивления разрыву  $S_k$ , определенные с использованием формулы (1) и по ГОСТ 1497-84 ( $S_{k,э}$ )

Марка стали	Истинное сопротивление разрыву $S_k$ , МПа (по форм. (1))	Истинное сопротивление разрыву $S_{k,э}$ , МПа (по ГОСТ 1497-84)	Погрешность $\frac{S_{k,э} - S_k}{S_{k,э}} \cdot 100\%$
Сталь 10	1013	970	-4,4
Сталь 35	1137	1090	-4,3
Сталь 45	1168	1130	-3,7
Сталь 20X	1659	1570	-5,7
Сталь 45X	1564	1590	1,6

Таблица 2 - Сопоставление экспериментальных значений относительного сужения после разрыва ( $\psi_{k,\text{э}}$ ) путем растяжения образцов по ГОСТ [1]) и определенных по описанному методу ( $\psi_k$ )

Марка стали пластическая твердость НД, МПа	Относительное сужение после разрыва [1] $\psi_{k,\text{э}}$ , %	Относительное сужение после разрыва (форм. (3)) $\psi_k$ , %;	Погрешность $\frac{\psi_{k,\text{э}} - \psi_k}{\psi_{k,\text{э}}} \cdot 100\%$
2	3	5	6
Сталь 10, 1510	69	72,17	-4,59
Сталь 35, 2158	56	56,72	-1,85
Сталь 45, 2590	54	55,42	-2,63
Сталь 12Х2Н4А, 6573	59	61,75	-4,66
Сталь 30ХГСА, 7554	53	53,48	-0,91

**Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00049, а также в рамках конкурса МК-2021 (грант Президента России № МК-84.2021.4).**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 1497-84, ИСО 6892-84. Металлы. Методы испытания на растяжение. - Введ. 01.01.1986.
- Патент 2319944 РФ G01N3/32. Способ определения максимальных истинных напряжений и деформаций/Водопьянов В.И., Кондратьев О.В., Горунов А.И., Гаманюк С.Б. Оpubл. 20.03.2008. Бюл. № 8.
- Матюнин, В.М. Индентирование в диагностике механических свойств материалов/ В.М. Матюнин. – М.: Издательский дом МЭИ, 2015. – 288с.
- Давиденков, Н.Н. Получение основных механических характеристик стали с помощью измерений твердости/Н.Н. Давиденков, С.Е. Беляев, М.П. Марковец//Заводская лаборатория. – 1945. – № 10. – С. 964-973.
- Патент 2680111 РФ, МПК G01N3/42. Способ определения истинного сопротивления разрыву/М.М. Матлин, А.И. Мозгунова, Е.Н. Казанкина, В.А. Казанкин. Оpubл. 15.02.2019. Бюл. № 5.
- Патент 2721314 РФ, МПК G01N3/42. Способ определения относительного сужения после разрыва/М.М. Матлин, А.И. Мозгунова, Е.Н. Казанкина, В.А. Казанкин. Оpubл. 18.05.2020. Бюл. № 14.
- Фридман, Я.Б. Механические свойства металлов. В 2-х ч. Ч. 1/Я.Б. Фридман. – М.: Машиностроение, 1974. - 472 с.
- ГОСТ 18835-73. Металлы. Метод измерения пластической твердости. — Введ. 01.01.74. (ограничение срока действия снято Межгосударственным Советом стандартизации, метрологии и сертификации, протокол № 3-93, ИУС № 5/6, 1993 г.).

## АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ Al И Ni-Cr-Al ПСЕВДОСПЛАВОВ, НАПЫЛЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

**Астрашав Е.В., Григорчик А.Н.**

*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
г. Минск, Республика Беларусь, astrashabev@mail.ru*

Метод высокоскоростной металлизации позволяет получать покрытия с высокими рабочими характеристиками [1], такими как повышенная износостойкость, электропроводность, коррозионная стойкость и т.д. Вместе с тем, важнейшей характеристикой газотермических покрытий, ограничивающей область их использования, является прочность сцепления с подложкой. Достаточно часто материалы покрытия и подложки имеют существенно отличающийся химический состав, что в свою очередь, отражается на их адгезионной прочности. Вместе с тем, в настоящее время перспективным направлением является высокоскоростная металлизация покрытий из псевдосплавов различных систем, например, Fe-Al и Ni-Cr-Al, которые имеют высокую износостойкость и коррозионную стойкость покрытий [2,3]. При этом, прочность сцепления напыленных методом высокоскоростной металлизации псевдосплавов с основным материалом в литературе не представлена. Таким образом, целью данной работы являлось исследование адгезионной прочности покрытий из Al и Ni-Cr-Al псевдосплавов с подложкой, напыленных методом высокоскоростной металлизации.

**Получение образцов и методики исследований.** Напыление газотермических покрытий из Al и Ni-Cr-Al псевдосплавов выполнялось методом высокоскоростной металлизации с использованием установки АДМ-10 на подложку в виде штифтовой пробы изготовленной из стали 20 (рисунок 1 а). Поверхность собранной штифтовой пробы перед напылением покрытия 1 подвергалась предварительной обработке, заключающейся в удалении оксидных пленок, загрязнений и струйно-абразивной обработке. После формирования покрытия с помощью установки АДМ-10 и его охлаждения до комнатной температуры фланец 2 выкручивался из корпуса 4.

Адгезионную прочность покрытий определяли путем растяжения штифтовой пробы (рисунок 1 б) на разрывной машине INSTRON Satec 300LX. Отношение нагрузки, при которой происходит отрыв штифта от покрытия, к площади его напыленного торца характеризует прочность сцепления покрытия с подложкой. Количество испытаний каждого типа покрытий – 3 шт.



а – при напылении покрытия; б – при растяжении;  
Рисунок 1 – Штифтовая проба для исследования адгезионной прочности покрытий

**Результаты исследований и их обсуждение.** Результаты испытаний Al и Ni-Cr-Al газотермических покрытий на прочность сцепления с подложкой представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1 – Результаты исследований адгезионной прочности газотермических покрытий Al и Ni-Cr-Al псевдосплавов, напыленных методом высокоскоростной металлизации

Материал покрытия (дополнительная обработка)	Прочность сцепления покрытия с подложкой, МПа
«06X19H9T+АД-1»	113
«06X19H9T+АД-1» (отжиг 550 С, в течение 120 мин)	125
«Х20Н80+АД-1»	96
«Х20Н80+АД-1» (отжиг 700 С, в течение 20 мин)	133
АД1	31
АД1 (отжиг 700 С, в течение 20 мин)	60

Из результатов испытаний можно видеть, что покрытия Ni-Cr-Al псевдосплавов, напыленные методом высокоскоростной металлизации имеют достаточно высокую прочность сцепления с подложкой. В частности, прочность сцепления покрытия из псевдосплавов «06X19H9T+АД-1» с подложкой составляет  $\approx 113$  МПа. Высокая прочность сцепления покрытий из Ni-Cr-Al псевдосплавов обеспечивается пониженным содержанием оксидов в псевдосплаве [2], что способствует протеканию диффузионных процессов между стальными, алюминиевыми частицами покрытия, а также подложкой в процессе напыления. Дополнительный отжиг газотермических покрытий из Ni-Cr-Al псевдосплавов приводит к повышению адгезионной прочности в  $\approx 1,1-1,4$  раза (таблица 1), а покрытия из чистого алюминия АД1 в  $\approx 2$  раза. Повышение адгезионной прочности покрытий Ni-Cr-Al после отжига обусловлено диффузией атомов никеля и алюминия в стальную подложку [4].

Низкая прочность сцепления покрытия из чистого алюминия АД1 ( $\approx 31$  МПа) связана с его интенсивным окислением при напылении. Таким образом, прочность сцепления газотермических покрытий из Al, как правило, обуславливается механическим зацеплением частиц с подложкой, незначительным влиянием ван-дер-Ваальсовых сил, а также за счет возможного протекания диффузии между частицами покрытия и подложкой в местах разрушения оксидной пленки.

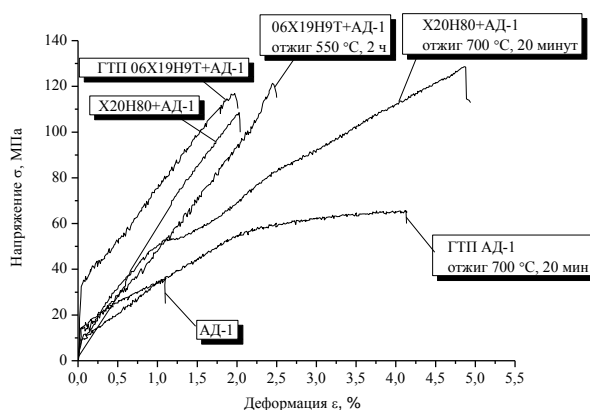


Рисунок 2 – Диаграммы нагружения газотермических покрытий Al и Ni-Cr-Al псевдосплавов, напыленных методом высокоскоростной металлизации

**Заключение.** Исследована адгезионная прочность покрытий из Al и Ni-Cr-Al псевдосплавов, напыленных методом высокоскоростной металлизации. Установлено, что адгезионная прочность покрытий из Ni-Cr-Al псевдосплавов составляет  $\approx 96-113$  МПа. Высокая адгезионная прочность покрытий связана с протеканием диффузионных процессов между частицами псевдосплава и стальной подложкой. Показано, что отжиг покрытий из Ni-Cr-Al псевдосплавов приводит к повышению их адгезионной прочности в  $\approx 1,1-1,4$  раза, а покрытия из Al в  $\approx 2$  раза.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Белоцерковский М.А. Технологии активированного газопламенного напыления антифрикционных покрытий. – Минск.: УП «Технопринт», 2004. – 200 с.
2. Астрашаб, Е.В. Фазовое состояние и триботехнические свойства газотермического покрытия из псевдосплава «08Г2С+АК12», подвергнутого отжигу по различным режимам / Е.В. Астрашаб, А.Н. Григорчик, М.А. Белоцерковский, В.А. Кукареко // Актуальные вопросы машиноведения: сб.ст. / редкол.: С.Н. Поддубко [и др.].–Минск, 2020 – С. 353-356.
3. Астрашаб, Е.В. Влияние температуры и времени отжига на износостойкость покрытий из псевдосплава на основе Ni-Cr-Al, напыленных методом высокоскоростной металлизации/ Е.В. Астрашаб, А.Н. Григорчик, В.А. Кукареко, М.А. Белоцерковский // Трение и износ. – 2020. – № 5 (41). – С. 538-544.
4. Хасуи, А., Моригаки, О. Наплавка и напыление /Пер. с яп. – М.: В. Н. Попова; под ред. В. С. Степина, Н. Г. Шестеркина.— М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.

## ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНОГО УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ

**Гончаров В.К., Гусаков Г.А., Пузырёв М.В.**

*Научно-исследовательское учреждение "Институт прикладных физических проблем им.А.Н.Севченко" Белорусского государственного университета  
Минск, Беларусь, [puzyrev@bsu.by](mailto:puzyrev@bsu.by)*

**Введение.** В настоящее время представляют большой интерес различные модификации углерода, в том числе и алмазоподобные углеродные пленки (АУП), а также различные методы их осаждения [1].

Однако, широкое применение защитных углеродных покрытий сдерживается проблемой обеспечения их хорошей адгезии к поверхности алюминиевых сплавов. Наличие естественного окисного слоя на поверхности алюминия, наличие внутренних напряжений в углеродной пленке, возникновение межфазного напряжения на границе раздела пленка – подложка в результате несоответствия их коэффициента теплового расширения и модуля упругости могут приводить к заметному нарушению адгезии между АУП и алюминиевой подложкой.

Целью настоящей работы являлось осаждение лазерноплазменным методом высокоадгезионных алмазоподобных углеродных покрытий с высоким содержанием  $sp^3$ -связанного углерода на алюминиевые сплавы.

**Экспериментальное оборудование.** Углеродные покрытия осаждались лазерно-плазменным методом с использованием импульсного YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера с длиной волны  $\lambda = 1064$  нм, длительностью импульса по полуволне  $\tau \sim 20$  нс. Энергия импульса равнялась 0,3 Дж. Частота следования импульсов составляла 5 Гц. В качестве источника углерода использовался высокоориентированный пиролитический графит. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности источника углерода в пятно диаметром 3 мм. При этом средняя плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени составляла  $\sim 2.1 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Для предотвращения образования эрозионного кратера осуществлялось сканирование лазерного пучка по поверхности источника углерода со скоростью 2 мм/с. Покрытия осаждались на подложки из алюминиевого сплава АМг. Структура и химический состав осажденных покрытий исследовались методами комбинационного рассеяния света (КРС) и Оже-электронной спектроскопии в сочетании с послойным травлением. Адгезионная прочность покрытий оценивалась по результатам трибологических испытаний.

**Результаты экспериментов и обсуждение.** Алмазоподобные углеродные покрытия с таким содержанием  $sp^3$ -связанного углерода характеризуются высокой твердостью, износостойкостью и химической инертностью [2]. Однако, для них характерно наличие существенных внутренних напряжений, что делает особо острой проблему обеспечения хорошей адгезии покрытия к поверхности подложки. На рисунке 1 приведена микрофотография углеродного покрытия толщиной  $\sim 100$  нм на поверхности необработанной подложки из сплава АМг. Хорошо видно волнообразное отслоение покрытия от подложки. В литературе данный эффект получил название «buckling» [3] и связывается с наличием больших внутренних напряжений в покрытии при недостаточной адгезии углеродной пленки к поверхности подложки. Отсюда следует необходимость предварительной подготовки поверхности подложек из алюминиевых сплавов с целью повышения адгезии к ним алмазоподобных углеродных покрытий с высоким содержанием  $sp^3$ -связанного углерода.



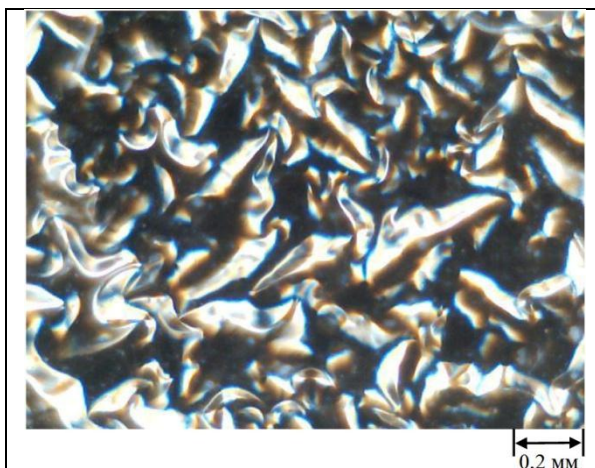


Рисунок 1 - Микрофотография углеродного покрытия толщиной ~ 100 нм на поверхности необработанной подложки из сплава АМг

Исследования с помощью Оже-спектроскопии показывают распределения основных элементов по глубине в углеродных покрытиях, осажденных на подложки из алюминиевого сплава АМг с различной предварительной обработкой поверхности. На поверхности необработанной подложки присутствует слой естественного окисла толщиной более 100 нм. Содержание кислорода в данном слое достигает 30 ат.%. Окисный слой имеет рыхлую структуру. Наличие окисного слоя на поверхности алюминиевой подложки существенно снижает адгезию углеродной пленки, что, по-видимому, и является причиной отслоения покрытия (рисунок 1). Таким

образом, очевидна необходимость удаления слоя естественного окисла с поверхности алюминиевой подложки перед осаждением защитного углеродного покрытия. С этой целью нами был опробован комплекс различных методов подготовки поверхности образцов перед нанесением покрытий, включающий механическую полировку, химическое и ионное травление, нанесение дополнительных адгезионных слоев.

Механическая полировка проводилась на планшайбе с использованием алмазного шлиф-порошка со средним диаметром частиц 1 мкм. После механической обработки подложки очищались и обезжиривались в ацетоне в ультразвуковой ванне в течение 20 минут.

Химическое травление производилось по стандартной методике, применяемой для очистки поверхности алюминиевых деталей перед пайкой или сваркой. Данная методика заключается в обработке деталей из алюминиевых сплавов в водном растворе щелочи NaOH (концентрация 50 г/л) при температуре 60...70 °С в течение 3-х минут. После обработки в щелочи детали промывают проточной горячей, а затем холодной водой, и проводят их осветление в 30% -ном водном растворе азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>) при 20 °С в течение 1 ±2 минут. После осветления детали промывают водой и высушивают.

Нами было предложено производить травление поверхности подложки ионами алюминия. Плазма получилась путем испарения импульсным лазером мишени из технически чистого алюминия. Необходимая энергия, достаточная для эффективного распыления поверхностного слоя, сообщалась ионам путем создания между мишенью и подложкой разности потенциалов порядка 1,5 кВ. Использование ионов алюминия исключает возможность внесения посторонних примесей в приповерхностные слои подложек из алюминиевых сплавов. Кроме того, данный метод позволяет соединять в одной операции распыление оксидной пленки и нанесение адгезионного слоя.

Предварительный анализ углеродных покрытий, осажденных на подложки из алюминиевых сплавов с различными вариантами подготовки поверхности, показывает, что наилучшие результаты дает совместное использование механической полировки и ионного травления, а также механической полировки, химического и ионного травления. Для данных образцов не наблюдалось каких-либо следов отслоения даже при толщине покрытия более 250 нм. Эти образцы были отобраны для проведения трибологических испытаний. Для сравнения был также испытан образец покрытия, осажденного на подложку, подвергнутую только механической полировке. Исследование механических характеристик полученных покрытий проводилось при помощи трибометра ТАУ-1, оснащенного сменными инденторами из стали ШХ15 с радиусом закругления 5 мм. Нагрузка изменялась ступенчато в интервале от 0,2 до 1 Н. Испытания производились по схеме «палец – поверхность», в которой индентор совершал возвратно-поступательные движения по поверхности образца со скоростью

4 мм/с. Длительность достигала 4000 циклов скольжения. Для всех исследованных образцов коэффициент трения в стационарном режиме составлял ~ 0,2.

Для образца, осажденного на подложку после механической полировки, уже при нагрузке 0,5 Н происходит полное отслоение покрытия. Оценки, проведенные с учетом поперечного размера трека истирания, показывают, что для этого образца адгезионная прочность соединения покрытия с подложкой менее 23 МПа. Для образца, осажденного на подложку после механической полировки и ионного травления в течение 10 минут, при нагрузке 0,5 Н в треке начинаются точечные следы отслоения. Таким образом, адгезионная прочность соединения покрытия с подложкой для этого образца составляет ~ 47 МПа. Наконец, для образца, осажденного на подложку после механической полировки, химического травления и ионного травления в течение 20 минут, признаков отслоения не наблюдается даже при нагрузке 1 Н. Проведенные оценки показывают, что для этого образца адгезионная прочность соединения покрытия с подложкой превышает 90 МПа. Полученные результаты подтверждают перспективность использования для предварительной обработки поверхности подложек плазмой, образуемой путем испарения мишени из технически чистого алюминия импульсным лазером.

**Заключение.** Обобщая описанные выше экспериментальные данные, можно сделать следующие выводы. Эксперименты показали возможность осаждения лазерно-плазменным методом алмазоподобных углеродных покрытий на алюминиевые сплавы. Предложен оригинальный способ подготовки поверхности алюминиевого сплава перед нанесением защитного углеродного покрытия, заключающийся в обработке поверхности подложки плазмой, ускоренной до энергии 1,5 кэВ. Данный подход обеспечивает хорошую адгезию углеродного покрытия к поверхности алюминия и не приводит к загрязнению поверхности подложки посторонними примесями. Кроме того, поскольку алюминиевая плазма образуется путем испарения мишени из технически чистого алюминия импульсным лазером, предлагаемый подход позволяет объединять в одной технологической операции очистку поверхности подложки и нанесение адгезионного слоя, что, в целом, упрощает технологию лазерноплазменного осаждения защитных углеродных покрытий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Robertson, J. Diamond-Like Amorphous Carbon / J Robertson [et al] // Materials Science and Engineering R. - 2002. - V.37. - P.129-281.
2. Atchison, F. Structural characterization of diamond-like carbon films for ultracold neutron applications / F.Atchison // Diamond & Related Materials. - 2007. - V.16. - P.334–341.
3. Lee, K. Stress relief behaviour of diamond-like carbon films on glasses / K. Lee., Y. Baik, K Eun // Diamond & Related Materials. - 1993. - V.2. - P. 218–224.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ МОДЫ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА В МУЛЬТИМОДАЛЬНОМ ПОКРЫТИИ, ПОЛУЧЕННОМ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКОЙ

Девойно О.Г., Кардаполова М.А., Луцко Н.И., Лапковский А.С.

*Белорусский национальный технический университет*

*г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: nilucko@tut.by*

Практическое исчерпание пределов упрочнения однокомпонентных материалов вследствие интенсивного развития технологий повлекло возрастание роли композиционных материалов, в том числе покрытий из них. Оказалось, что наиболее высокие физико-механические свойства показывает такой вид композиционных покрытий, как мультимодальные покрытия [1, 2]. Модой является значение какого-либо признака (размера частиц упрочняющей фазы, величины пористости, вида материала), которое встречается наиболее часто. Если имеются два или более значений какого-то признака, имеющие одинаковую частоту повторения, то покрытие является мультимодальным.

Лазерная наплавка обеспечивает небольшие поперечные размеры напыляемых валиков, минимальное перемешивание материалов покрытия и подложки, хорошее сцепление валиков друг с другом и широкий диапазон приемлемых режимов наплавки [3]. Такие свойства лазерной наплавки обеспечивают возможность построения с ее помощью мультимодальных покрытий из послойно чередующихся валиков из разнородных материалов, которые могут быть использованы как для упрочнения, так и для восстановления поверхностей деталей [4, 5]. Получаемые покрытия при этом могут характеризоваться не только высокой износостойкостью, но и анизотропией износостойкости в разных направлениях относительно наплавленных валиков.

Схема поперечного сечения мультимодального покрытия, в котором чередуются валики из различных материалов, показана на рисунке 1.

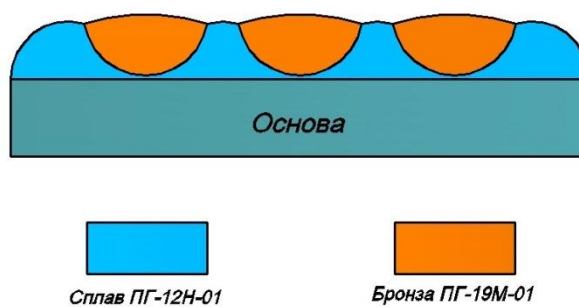


Рисунок 1 – Схема поперечного сечения мультимодального покрытия, полученного чередованием валиков из различных материалов

Свойства такого покрытия во многом определяются физико-механическими свойствами единичных валиков из составляющих мультимодального покрытия. В данной работе нами предпринята попытка исследовать распределение микротвердости в единичных валиках из никелевого самофлюсующегося сплава ПГ-12Н-01, нанесившихся как составляющая мультимодального покрытия, и выявить влияние режимов лазерной наплавки на величину микротвердости.

Для выполнения исследований применялся лазерный технологический комплекс, включавший газовый CO<sub>2</sub> лазер непрерывного действия типа «Комета 2» с мощностью излучения 1000 Вт и координатную систему с числовым программным управлением, обеспечивавшую необходимое перемещение наплавочной головки относительно наплавлявшихся образцов. Лазерная наплавка производилась при дистанциях наплавки 10, 12 и 14 мм, скоростях наплавки 40, 60, 80, 100 и 120 мм/мин, величине подачи порошка 12 г/мин. Наплавка выполнялась на образцы, изготовленные из стали 45, имевшие размеры 20x30x8 мм. В качестве наплавочного

материала использовался порошок никелевого самофлюсующегося сплава – ПГ-12Н-01, имевший грануляцию 20-80 мкм.

После наплавки образцов изготавливались поперечные шлифы валиков наплавки и производился замер микротвердости по глубине валиков. Измерения микротвердости производились при помощи микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 100 г по линии симметрии валиков из основы к поверхности покрытия с шагом 0,05 мм. Результаты для дистанций наплавки 12 и 14 мм приведены на рисунке 2.

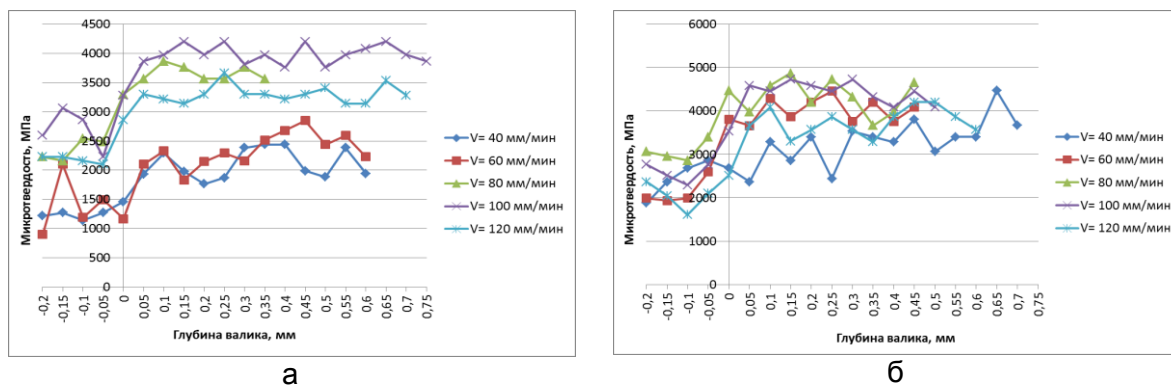


Рисунок 2 - Распределение микротвердости по глубине валика из сплава ПГ-12Н-01: а - при дистанции наплавки 12 мм; б – при дистанции наплавки 14 мм

Полученные результаты позволяют отметить следующее:

- при переходе из основы в покрытие наблюдается достаточно резкое увеличение микротвердости, что свидетельствует о том, что величина переходной зоны между покрытием и подложкой достаточно мала;
- по глубине наплавленных валиков из сплава ПГ-12Н-01 микротвердость распределена достаточно равномерно при всех дистанциях наплавки, что говорит о равномерном перемешивании наплавленного материала покрытия в ванне расплава. Небольшие колебания микротвердости по глубине валиков из сплава ПГ-12Н-01 свидетельствуют также о равномерном распределении фаз в покрытии;
- наивысшая микротвердость (4730 МПа) отмечается при скорости наплавки 80 мм/мин и дистанции наплавки 14 мм;
- при скорости наплавки 40 мм/мин и дистанции наплавки 12 мм уровень микротвердости достаточно низок и составляет порядка 1760 МПа.

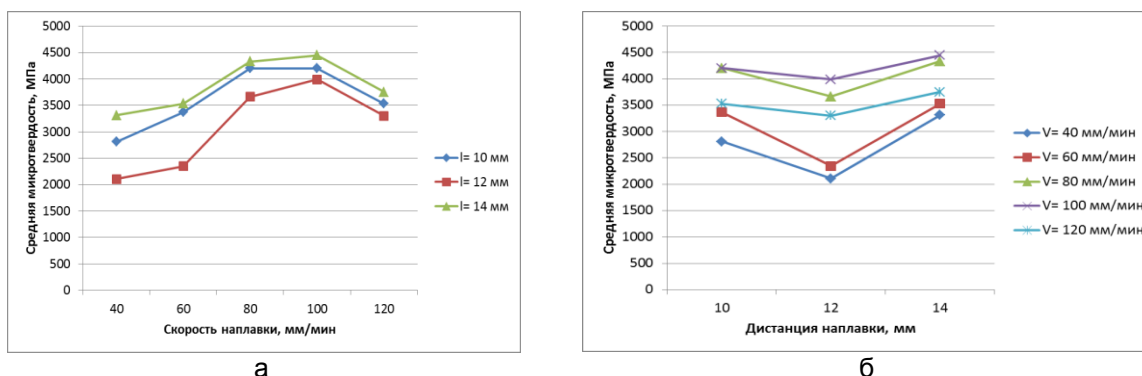


Рисунок 3 - Зависимость средней микротвердости в валиках из сплава ПГ-12Н-01 от скорости наплавки (а) и дистанции наплавки (б)

На рисунке 3а приведена зависимость средней микротвердости в валике сплава ПГ-12Н-01 от скорости наплавки. При малых скоростях наплавки и, соответственно, большом энергокладе в валиках из сплава ПГ-12Н-01 образуется достаточно крупнозернистая структура с низкой микротвердостью. С ростом скорости наплавки и уменьшением энергоклада в валики, величина зерна уменьшается, а микротвердость растет. При скорости наплавки 100 мм/мин формируется оптимальная зернистость

структуры и наблюдается максимальная микротвердость. С увеличением скорости наплавки из-за уменьшения энергозатрат в покрытие в нем создаются условия неполного сплавления материала валиков по границам зерен и микротвердость уменьшается.

На рисунке 3б показаны зависимости средней микротвердости в валиках из сплава ПГ-12Н-01 от дистанции наплавки. С увеличением дистанции наплавки изменяются условия поглощения энергии лазерного излучения материалами подложки и покрытия. При изменении дистанции наплавки и, соответственно, положения фокуса лазерного луча, изменяются условия поглощения энергии лазерного излучения материалами покрытия и основы. При дистанции 10 мм (фокус в материале основы) покрытие расплавляется минимально, диффузия железа из основы невелика, микротвердость покрытия достаточно большая. При дистанции 12 мм (фокус на поверхности основы) покрытие и основа расплавляются максимально, микротвердость покрытия из-за большой диффузии железа уменьшается. При дистанции 14 мм (фокус в покрытии) основа переплавляется незначительно, диффузия железа уменьшается, микротвердость покрытия увеличивается.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- Валики, полученные лазерной наплавкой сплава ПГ-12Н-01, отличаются равномерным распределением микротвердости по глубине валика. Максимальная величина средней для всех использовавшихся режимов микротвердости составляет 4450 Мпа, а минимальная – 2110 Мпа.

- Величина переходной зоны между покрытием и подложкой для валиков из сплава ПГ-12Н-01 невелика и зависит от скорости наплавки. При малых скоростях наплавки переходная зона имеет большую величину. При больших скоростях наплавки переходная зона уменьшается. Тем не менее, при всех скоростях наплавки сохраняется металлургическая связь материала валиков с подложкой.

- Зависимости средней микротвердости материала валиков от скорости наплавки показывают, что максимальная микротвердость достигается при скорости наплавки 100 мм/мин. При больших и меньших скоростях наплавки микротвердость материала валиков уменьшается.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при нанесении мультимодальных покрытий из разнородных материалов методом лазерной наплавки.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ratajski, J. Mechanical properties of antiwear Cr/CrN multimodule coatings/ J. Ratajski, A. Gilewicz, P. Bartosik, L. Szparaga// Archives of Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 75. - I. 2. – P. 35-45.
2. Gilewicz, A. The properties of multi-module and gradient coatings base on CrN/CrCN deposited on nitride 4140 steel/ A.Gilewicz, R. Olik, L. Szpraga, J. Ratajski// Problemy Eksploatacji – Maintenance Problems. – 2014. – I. 3. – P. 27-43.
3. Vilar, R. Laser cladding/ R. Vilar// Journal of laser applications. – 1999. – V. 11. – I. 2. - P. 64-79.
4. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок/ Под ред. В.Я. Панченко. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 664 с.
5. Шишковский, И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий/ И.В. Шишковский. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 424 с.

## МЕХАНИЗМЫ НАНОСТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

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

При кристаллизации металлов в изотермических условиях происходят изменения энтальпии, энтропии и поверхностной энергии гетерогенной системы. Поэтому для математического описания процесса необходимо использовать термодинамику. Тогда изменение энергии Гиббса при кристаллизации жидкого металла будет выражаться следующим уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \Delta \Gamma, \quad (1)$$

где  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta \Gamma$  – изменения энтальпии, энтропии и поверхностной энергии при кристаллизации жидкого металла;  $T$  – температура этого процесса.

Известно, что  $\Delta H$ ,  $T$  и  $\Delta S$  связаны следующим уравнением:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) следует, что изменение энергии Гиббса при кристаллизации металлов будет определяться следующим уравнением:

$$\Delta G = \Delta \Gamma. \quad (3)$$

Величина  $\Delta \Gamma$  выражается следующим уравнением:

$$\Delta \Gamma = \Gamma_m - \Gamma_{ж}, \quad (4)$$

где  $\Gamma_m$  и  $\Gamma_{ж}$  – поверхностные энергии твердой и жидкой фаз.

Если считать, что жидкие металлы состоят из термодинамически нестабильных (неравновесных) кластеров, не имеющих межфазных границ, то величина  $\Gamma_{ж} = 0$ . Тогда  $\Delta \Gamma = \Gamma_m > 0$ , и значение  $\Delta G$  также будет больше нуля. Это означает, что процесс кристаллизации металлов термодинамически невозможен. Но он реален. Кроме того, кристаллизация металлов происходит в термодинамически равновесных условиях [1]. В этом случае  $\Delta G = 0$ , а  $\Gamma_{ж}$  должно быть равной  $\Gamma_m$ . Для выполнения такого условия жидкие металлы должны состоять не из кластеров, не имеющих межфазных границ, а из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов, обладающих поверхностной энергией. Такое представление о металлических расплавах обоснованно теоретически и подтверждено экспериментально методом SANS (малоуглового рассеяния нейтронов) [1–5]. Поэтому процесс кристаллизации металлов является наноструктурным. В нем вначале из элементарных нанокристаллов (ЭН) формируются структурообразующие нанокристаллы (СН). Затем из них образуется компактный центр кристаллизации (ЦК). Далее из ЦК и СН формируется дендритный кристалл (ДК). Его формирование можно выразить следующим уравнением:



где А – свободные атомы, Q – теплота кристаллизации.

Жидкий металл на 96% состоит из ЭН и на 4% – из атомов [1–5]. Последние являются связующими элементами для формирования СН, ЦК и ДК. При этом выделяется теплота кристаллизации.



В качестве СН можно принять тригональные и тетрагональные нанокристаллы, которые имеют наиболее компактные формы. Схема их формирования представлена на рисунке 1.

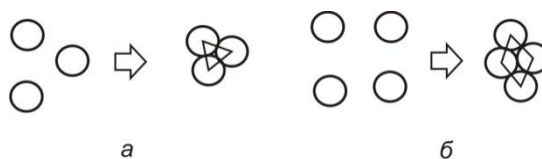


Рисунок 1 – Схема формирования тригонального (а) и тетрагонального (б) СН

Изменение энергии Гиббса при образовании СН определяется формулой (3). Обозначим поверхностную энергию одного ЭН –  $\Gamma_{ЭН}$ . Тогда изменения энергии Гиббса при формировании тригонального и тетрагонального СН будут равны  $3\Gamma_{ЭН} - 3\Gamma_{ЭН} = 0$  и  $4\Gamma_{ЭН} - 4\Gamma_{ЭН} = 0$  соответственно. Следовательно, образование СН при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

Если нанокристаллы условно заменить точками, то символом тригонального СН будет служить равносторонний треугольник, а символом тетрагонального СН – ромб. Тогда процесс формирования ЦК из тригональных и тетрагональных СН схематично можно представить следующим образом (рисунок 2).

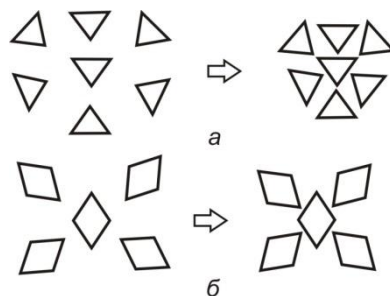


Рисунок 2 – Схема формирования ЦК из тригональных (а) и тетрагональных (б) СН

Изменения энергии Гиббса при формировании ЦК из тригональных и тетрагональных СН будут равны  $21\Gamma_{ЭН} - 21\Gamma_{ЭН} = 0$  и  $20\Gamma_{ЭН} - 20\Gamma_{ЭН} = 0$  соответственно. Следовательно, образование ЦК при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

Дендритными кристаллами металлов являются тетрагональные и гексагональные дендриты. Они образуются из ЦК и СН с помощью связующих свободных атомов. Схема формирования тетрагонального дендрита представлена на рисунке 3.

Изменение энергии Гиббса при формировании тетрагонального дендрита будет равно  $100\Gamma_{ЭН} - 100\Gamma_{ЭН} = 0$ . Следовательно, образование таких дендритов при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

Схема формирования гексагонального дендрита представлена на рисунке 4.

Изменение энергии Гиббса при формировании гексагонального дендрита будет равно  $111\Gamma_{ЭН} - 111\Gamma_{ЭН} = 0$ . Следовательно, образование таких дендритов при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

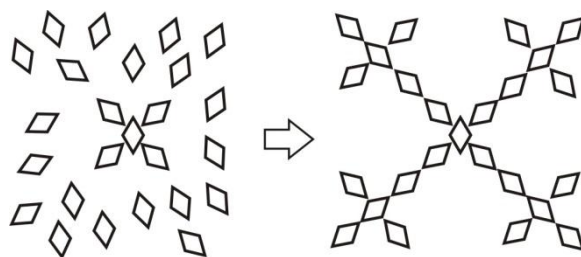


Рисунок 3 – Схема формирования тетрагонального дендрита

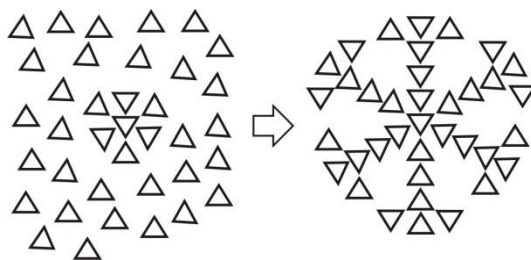


Рисунок 4 – Схема формирования гексагонального дендрита

Формы гексагональных и тетрагональных дендритов металла зависят от степени их разветвленности. На нее большое влияние оказывают растворенные в расплаве газы, поверхностно-активные примеси (ПАП), а также интенсивность теплоотвода. Чем больше разветвлен дендрит, тем он более компактен и похож на кристалл. Газы, которые выделяются на дендрите, препятствуют его разветвлению. Это приводит к формированию в отливке крупнокристаллической структуры. Аналогично действуют ПАП. Для повышения разветвленности дендритов и получения мелкокристаллической структуры в жидкие металлы необходимо вводить модификаторы. Они дегазируют расплав, связывают ПАП, предотвращают выделение газов на ветвях дендритов. Повышенная интенсивность теплоотвода увеличивает скорость затвердевания жидких металлов. Она уменьшает демодифицирующее действие ПАП и газов на структуру отливок и увеличивает количество центров кристаллизации. В результате ускоренной кристаллизации металлов в них формируется мелкокристаллическая структура. Повышенная скорость затвердевания расплава является универсальным и наиболее эффективным модифицирующим действием на структуру отливок.

Таким образом, кристаллизация металлов является наноструктурным равновесным процессом и заключается в образовании из элементарных нанокристаллов тригональных или тетрагональных структурообразующих нанокристаллов, из которых формируются центры кристаллизации, тетрагональные и гексагональные дендриты.

#### 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. Научная проблема кристаллизации металлических расплавов. Пути решения / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // *Металлургия машиностроения*. – 2019. – № 4. – С. 2–4.
3. Марукович, Е.И. Термодинамические основы плавления металлов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // *Литье и металлургия*. – 2020. – № 1. – С. 14–17.
4. Марукович, Е.И. Структура металлического расплава / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // *Металлургия машиностроения*. – 2020. – № 3. – С. 15–16.
5. Марукович, Е.И. О броуновском движении в жидкостях / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // *Литье и металлургия*. – 2020. – № 4. – С. 75–77.



## УДЕЛЬНАЯ РАБОТА ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ СТАЛИ КАК КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ ЕЕ КАЧЕСТВА

Пантелеенко Ф.И., Сидоров В.А., Хмелев А.А.

Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь,  
e-mail: va\_sidorov@tut.by

Стандартные испытания на ударный изгиб до сих пор являются основным и наиболее распространенным способом проверки способности материала сопротивляться ударным нагрузкам. Для приближения условий испытания к реальным условиям эксплуатации деталей и имитации работы материала в наиболее неблагоприятных условиях, испытанию подвергаются стандартные образцы со специально выполненным надрезом, создающим концентрацию напряжений. Для определения ударной вязкости ГОСТ 9454 предусматривает 20 типов образцов, для каждого из которых нормативными документами при диагностировании материалов устанавливаются свои минимально допустимые ее значения. Многочисленные исследования показывают, что ударная вязкость зависит не только от формы образцов и надреза, но также от скорости и температуры испытаний. В настоящее время ударная вязкость хотя и входит во все стандарты и сертификаты на материалы, однако использование ее как критерия отбраковки материала является крайне неудобным в практическом применении, так как требует больших трудозатрат и времени испытаний. Кроме того ударная вязкость сама по себе не является физической величиной, а представляет собой лишь значение работы разрушения образца, уменьшенное в масштабе на величину площади его сечения в надрезе.

Для придания физического смысла понятию «ударная вязкость» и для того, чтобы расширить возможность использования результатов испытаний на ударную вязкость предлагается другой подход для оценки состояния сталей, основанный на величине потенциальной энергии деформации и определении удельной работы пластического деформирования как критерия отбраковки материала. Данная энергетическая концепция имеет конкретный физический смысл и позволяет по значению накопленной энергии оценивать состояние контролируемых и исследуемых конструкций в реальных температурно-силовых условиях эксплуатации.

Поскольку известно, что в процессе статического и динамического деформирования материала происходит поглощение энергии деформации, представляющей собой суммарную величину упругих и пластических деформаций, то общий баланс энергии можно записать в виде:

$$U_{\text{полн}} = U_{\text{упр}} + U_{\text{пл}} = \frac{\sigma^2}{2E} \cdot V_0 + a_v \cdot V_{\text{пл}}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  - предел прочности стали, МПа;  $E$  - модуль Юнга;  $V_0$  - объем образца на его длине между опорами копра за вычетом объема надреза;  $a_v$  - удельная работа пластического деформирования материала;  $V_{\text{пл}}$  - величина пластически деформированного объема ударного образца.

Первое слагаемое в уравнении (1) соответствует упругой составляющей поглощенной энергии и в виду незначительности ею можно пренебречь. Тогда очевидно, что значение поглощенной энергии удара зависит от удельной работы пластического деформирования материала  $a_v$  и величины пластически деформированного объема ударного образца  $V_{\text{пл}}$ .

Согласно положения Мозера-Одинга, о том, что значение работы ( $a$  значит и поглощенной энергии), воспринимаемой единицей объема материала, является для него величиной постоянной и независимой ни от формы испытываемого образца или формы надреза, ни от скорости нагружения, ни от температуры испытаний, а зависит лишь от физической природы материала [1], а удельная работа пластического деформирования материала  $a_v$  представляет собой количество поглощенной энергии, приходящейся на единицу объема и имеет тот же энергетический смысл, что и

ударная вязкость, но не зависит от многочисленных факторов согласно вышеотмеченному положению.

В связи с этим, удельную работу пластического деформирования  $a_v$  можно считать механической константой материала, постоянной для каждой конкретной плавки стали. Являясь характеристикой прочности и пластичности одновременно, как и ударная вязкость, она может выполнять роль самостоятельного критерия качества стали, такого как величина энергоемкости и может быть определена теоретически на основании уравнения (1) по значению энергии пластической деформации и вычислению величины пластически деформированного объема ударного образца  $V_{пл}$ .

Значение  $V_{пл}$  определяют по результатам эксперимента на удар и последующим совмещением половинок разрушенного образца (рис. 1) графическим путем замеряя угол пластического поворота и зависящую от него величину прогиба  $y$ .

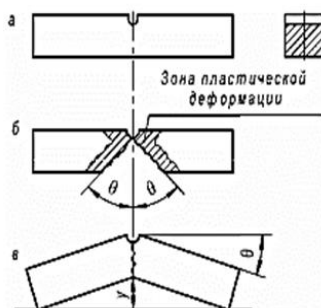


Рисунок 1 - Ударный образец до испытаний (а), после испытаний (б) и совмещения половинок образца для определения угла пластического поворота  $\theta$  и прогиба  $y$  (в)

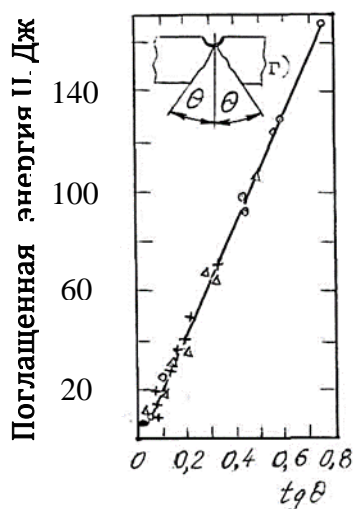


Рисунок 2 - Взаимосвязь поглощенной энергии ударными образцами от тангенса угла изгиба при разрушении стали 20: о - радиус надреза равен 1 мм;  $\Delta$  - радиус надреза равен 0,25 мм; + - образец с усталостной трещиной.

Значение пластически деформированного объема ударного образца  $V_{пл}$  определяют по следующей формуле [1]:

$$V_{пл} = K_{\phi} B h^2 \text{tg} \theta, \quad (2)$$

где для стандартного образца методом делительных сеток определен коэффициент  $K_{\phi} = (4-4,2)$ ;  $B$ ,  $h$  – ширина и высота образца в сечении по надрезу; угол пластического поворота  $\theta$ .

Экспериментально установлено [1], что количество поглощенной энергии зависит от тангенса угла пластического поворота (рис 2). Данная зависимость является линейной и единой для каждой конкретной плавки стали для образцов со всеми основными видами надрезов: U-образным, V-образным и V-образным с трещиной

Поскольку  $a_v$  - удельная работа пластического деформирования материала является константой для каждой конкретной плавки, то следует нормировать этот показатель, а не ударную вязкость, как браковочный критерий качества стали. Это позволит расчетным путем оценить переход стали в хрупкое состояние. Отпадает необходимость экспериментального определения ударной вязкости после деформационного старения, применяемого для большого объема конструкций. Отпадает необходимость применения двадцати типов образцов, так как значение  $a_v$  можно определить на самом простом из них.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хмелев А.А., Сидоров В.А. Механика разрушения. Курс лекций. Мн., 2007.

## КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

<sup>1</sup>Эгамов М.Х., <sup>2</sup>Рахимова У.Дж.

<sup>1</sup>Худжандский научный центр НАНТ, Таджикистан, [egamov62@mail.ru](mailto:egamov62@mail.ru)

<sup>2</sup>Таджикский государственный университет права, бизнеса и политики

Диспергированные полимером жидкокристаллические (ДПЖК) пленки являются перспективными композиционными материалами для оптоэлектроники и дисплейной техники. Данный объект привлекает к себе внимание исследователей благодаря удачному сочетанию в ней ряда преимуществ, характерных как для связующего полимера, так и для жидких кристаллов (ЖК), такие как гибкости, механической прочности, простой технологии изготовления, низкому управляющему напряжению и минимальному энергопотреблению. Тем не менее, всестороннему внедрению ДПЖК пленок в других областях техники препятствуют частные нерешенные вопросы, такие как недостаточная устойчивость во времени, низкая контрастность и четкость изображения при углах зрения, отличных от фронтального, и тому подобные. Последняя задача обусловлена различием показателей преломления полимерной матрицы и диспергированного в ней нематического жидкого кристалла (НЖК). Один из вариантов решения данной проблемы заключается в замене изотропного полимера на ЖК-матрицу [1].

В настоящей работе исследуется кинетика роста микроскопических капель НЖК в процессе фазового перехода изотропная жидкость (ИЖ) – нематик (N) в матрице связующего полимера при медленном охлаждении. В качестве НЖК брали 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5CB) (Merck). Его обыкновенный  $n_{\perp}$  и необыкновенный  $n_{\parallel}$  показатели преломления равны соответственно:  $n_{\perp} = 1.53$ ,  $n_{\parallel} = 1.717$  на длине волны  $\lambda = 0.633$  мкм. В качестве связующего использовали поливиниловый спирт (ПВС) марки Mowiol 28-29 (Aldrich) со степенью гидролиза  $\geq 99,0\%$  и средней молекулярной массой 145000, пластифицированный глицерином. Предварительно готовили 4%-ные растворы ПВС и глицерина в дистиллированной воде. Затем, к определенному количеству раствора ПВС при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке по каплям добавляли поверхностно-активное вещество (ПАВ) в виде цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) до 0,3%. Весовое соотношение компонентов ПАВ:Гл:5CB:ЦТАБ составляло 9,3:3,7:1:0,02 по весу соответственно. Пленки ПВС с добавками 5CB, глицерина и ЦТАБ получали поливом приготовленных растворов на поверхности стеклянной подложки, расположенной на дне пластиковых чашек Петри (Cell Culture Dish, Corning) с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 24-48 часов.

Образец ДПЖК помещали в измерительную ячейку с плоскопараллельными гранями (зазор – 10 мкм), нагревали со скоростью 10 град/мин до изотропного расплавленного состояния, выдерживали 10 мин, а затем охлаждали со скоростью 1 град/мин.

Процесс фазового разделения при охлаждении изотропного расплава КПЖК изучали с использованием цифрового фотоаппарата, подсоединенного к окуляру поляризационного оптического микроскопа “ПОЛАР” с нагревательным столиком (ГДР). Статистический анализ размеров нематических капель ЖК выполняли с помощью компьютерной программы ImageTool 3.0 (Health Science Center, University of Texas, США). Аналитическое описание полученных гистограмм проводили с использованием модели обратимой агрегации.

В основе модели лежат принципы равновесной необратимой термодинамики, позволяющие получить статистическое распределение  $h(s)$  агрегатов по размеру  $s$  в следующем виде [2]:

$$h(s) = as^2 \cdot \exp\left(-\frac{s\Delta u_0}{kT}\right) \quad (1)$$

где  $a$  – нормировочный параметр,  $s$  – характеристический размер агрегатов,  $\Delta u_0$  – энергия агрегации,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Выбрав в качестве  $s$  площадь капель нематической фазы на фотографиях, можно определить их среднее значение:

$$\langle s \rangle = \frac{\int_0^{\infty} sh(s) ds}{\int_0^{\infty} h(s) ds} = \frac{3kT}{\Delta u_0} \quad (2)$$

а затем средний диаметр

$$\langle d \rangle = 2\sqrt{\frac{\langle s \rangle}{\pi}} \quad (3)$$

На рис.1 представлены фотографии текстур, наблюдаемые при фазовом переходе ИЖ–N для исследуемых композитов в процессе их охлаждения.

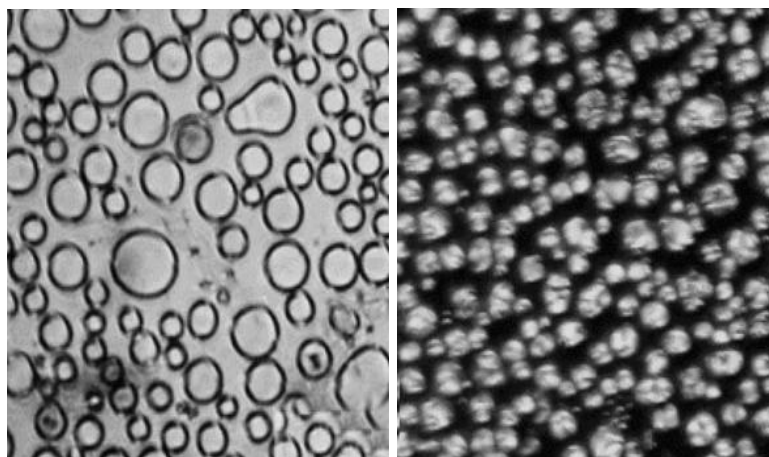


Рисунок 1 - Фрагменты микрофотографии ДПЖК пленок при охлаждении изотропного расплава после 810 (а) и 750 с (б)

Как видно, нематические капли образуют единый статистический ансамбль. Аналитическое описание статистических распределений позволило определить средний размер капель, а также долю нематической фазы в каждый момент времени. Следует отметить, что процесс фазового разделения в чистом НЖК (т.е. в отсутствие полимерной матрицы) происходит гораздо быстрее – за 2–5 с [3]. Оказалось, что кинетика роста капель ЖК-фазы протекает в две стадии: 1) зарождение и быстрый рост капель; 2) их коалесценция. Для исследованных нами композиционных систем также характерны обе стадии, однако по завершении второй стадии резко увеличивался размер ЖК-фазы с образованием структуры мальтийского креста вследствие взаимопроникновения полимерного и низкомолекулярного совместимых компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Drzaic P.S. Liquid Crystal Dispersion. Singapore: World Scientific, 1995. – 428 p.
2. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Phys. Chem. B. - 2003. - V. 107, № 17. - P. 13575.
3. Зуев В.В., Костромин С.В., Бронников С.В. // Журн. общ. химии. - 2007. - Т. 77, № 12. - С. 1945.

## МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СОЕДИНЕНИИ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЗЕРНАМИ

Демьянов С.Е., Каланда Н.А., Ярмолич М.В.  
 НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь,  
 E-mail: demyanov@physics.by

Соединение  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (SFMO) синтезировано модифицированным цитрат-гель методом, особенности которого детально описаны в работе [1]. Путем добавления в раствор требуемого количества этилендиамина были получены образцы с различными значениями pH: 2,4,6,9. Из них только материал с pH=4 был однофазным со средним размером зерна  $\sim 240$  нм и степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена  $P=65\%$ , вследствие чего он и был использован для дальнейших исследований. На основании полученных нами данных [2] по изучению последовательности фазовых превращений при кристаллизации однофазного SFMO с целью получения наноразмерных зерен использовались этапные режимы синтеза. На первом этапе производился предварительный синтез в политермическом режиме при скорости нагрева  $\dot{\theta}=2$  град/мин до  $T=893\text{K}$  в непрерывном потоке газовой смеси  $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$  с последующей выдержкой в течение 1 часа. На втором этапе с целью наиболее быстрого разложения промежуточной фазы  $\text{SrMoO}_4$  и достижения значений степени превращения  $\alpha\sim 100\%$  для SFMO, осуществлялся подъем температуры до  $T=1060\text{K}$  с последующей выдержкой в течение 1 часа. Окончательный синтез  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  проводился при  $T=1220\text{K}$  в течение 4 часов [3]. В результате получено однофазное соединение SFMO со сверхструктурным упорядочением катионов  $P=88$ . Поскольку в нанопорошке ферромолибдата стронция наблюдались агломерации зерен размером до  $1450$  нм, то для получения высокодисперсных частиц со средним размером  $d_{\text{cp}} < 100$  нм использовалось ультразвуковое диспергирование. Установлено, что агломераты после ультразвукового воздействия на суспензию состава  $25\text{мл} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 0,01\text{г} (\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}) + 0,05\text{г} (\text{Tween } 20)$ , подвергнутую диспергированию в течение 60 минут, исчезают, а размеры зерен уменьшаются с  $240$  нм до  $70\text{нм}$  (рис. 1).

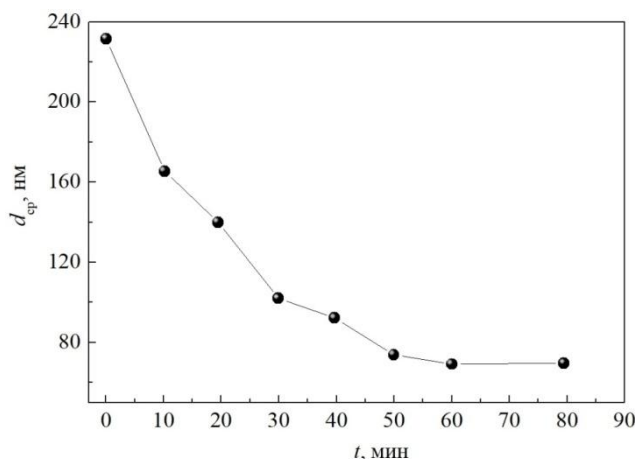


Рисунок 1 – Зависимость размера частиц  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  от времени диспергации

Для установления распределения частиц по размерам был проведен ДРС анализ (рис. 2). Выявлено, что наилучшая аппроксимация зависимости распределения частиц по размерам с установлением среднего размера частиц с наименьшей дисперсией распределения соответствует логнормальному распределению описываемому функцией:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma} \exp\left\{-\frac{[\ln(d) - \ln(d_{\text{cp}})]^2}{2\sigma}\right\} \quad (1)$$

где  $\sigma$  – дисперсия распределения по размерам частиц [4]. Рассчитанный средний диаметр частиц, согласно данным логнормального распределения для наноразмерного порошка, подвергнутого ультразвуковой диспергации в течение 60 минут, составляет  $d_{cp} \sim 70$  нм. При этом дисперсия распределения по размерам частиц SFMO соответствует  $\sigma \sim 0,232$  нм.

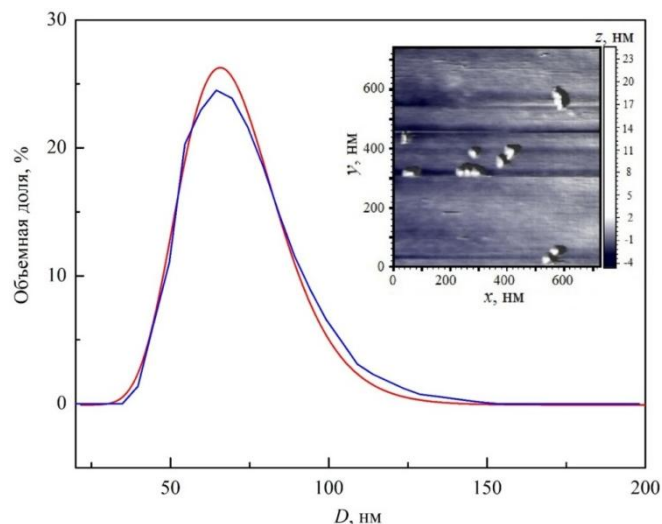


Рисунок 2 – Распределение объемной доли ансамбля частиц  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  по размерам после ультразвуковой диспергации согласно данным ДРС анализа (синяя линия) и ее аппроксимация логнормированной функцией  $f(d)$  (красная линия).  
Вставка: ACM изображение зерен порошка  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$

Ранее было показано, что критический диаметр монодоменного зерна составляет примерно  $d_{cp} \sim 50$  нм, ниже которого оно *переходит* в суперпарамагнитное состояние. Наличие суперпарамагнетизма при  $T > T_B$  (где  $T_B$  – температура блокировки) приводит к магнитоупорядоченному состоянию при котором результирующий магнитный момент однодоменной частицы подвержен влиянию тепловых флуктуаций, тогда как при  $T < T_B$  наночастицы будут находиться в метастабильном суперпарамагнитном состоянии. Исходя из того, что время суперпарамагнитной релаксации  $\tau_{sp} \sim 10^{-8}$  с маленькая величина, то для изучения магнитного состояния суперпарамагнитных частиц необходимы способы измерения, где реализуются условия  $\tau_{изм} \sim \tau_{sp}$  ( $\tau_{изм}$  - характеристическое время измерения). В этом случае мессбауэровская спектроскопия является одним из наиболее подходящих экспериментальных методов измерения, что обусловлено тем, что для нее характеристическое время измерения определяется временем ларморовской прецессии ядра железа  $\tau_{изм} = 2,5 \cdot 10^{-8}$  с.

Из температурных зависимостей намагниченности, выполненных в ZFC/FC режимах, обнаружено, что при включении магнитного поля с магнитной индукцией  $B=0,01$ Тл при  $T=4,2$  К с последующим их нагревом, на зависимостях ZFC происходит резкое увеличение намагниченности порошка до  $T_B$  [5]. При этом температура  $T_B$  является критической точкой, разграничивающей области с различными магнитными состояниями (рис. 3). При дальнейшем увеличении температуры наблюдается плавное уменьшение  $\vec{M}$  и при  $T_H$  (температура необратимости) кривые зависимостей ZFC и FC сходятся. Средняя температура блокировки –  $T_B=20$  К, а температура необратимости –  $T_H=164$  К. Данное обстоятельство указывает на магнитное двухфазное состояние

нанопорошка  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  с наличием смеси суперпарамагнитных и ферримагнитных частиц.

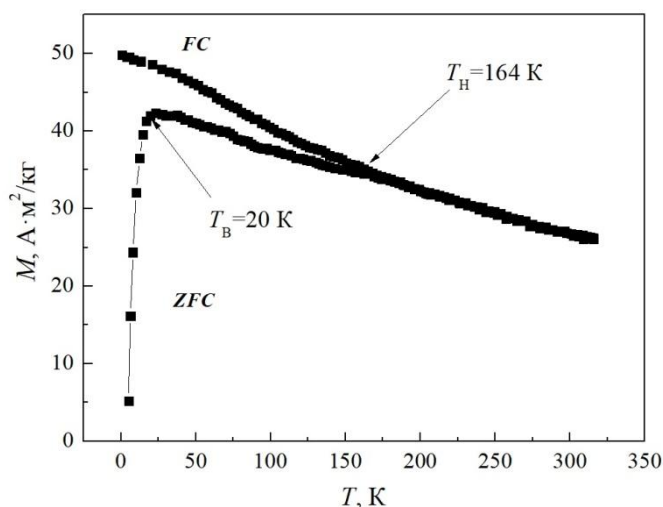


Рисунок 3 – Температурная зависимость намагниченности нанопорошка  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , синтезированного в комбинированных условиях, в магнитном поле 0,01 Тл

На наличие магнитного двухфазного состояния указывают данные Мёссбауэровской спектроскопии. Обнаружено, что Мёссбауэровский спектр, измеренный при 10 К, хорошо аппроксимируется четырьмя зеемановскими секстетам. Данное обстоятельство свидетельствует о присутствии как упорядоченных, так и разупорядоченных по катионами Fe/Mo областей, а также на нахождение катионов железа в состоянии со смешанной валентностью ( $\text{Fe}^{2+/3+}$ ). Увеличение температуры выше  $T_B=20\text{K}$  приводит к суперпозиции секстетов и квадрупольного дублета. Дублет относится к парамагнитному состоянию ионов железа Fe в суперпарамагнитных зернах SFMO. Причем с ростом температуры интенсивность дублета растет и при 300 К в Мёссбауэровских спектрах наблюдается синглет. Синглетная компонента на Мёссбауэровских спектрах  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  соответствует ионам железа  $\text{Fe}^{2+/3+}$ , находящимся в упорядоченных по катионам Fe/Mo областях (ферримагнитное состояние). Полученные результаты можно объяснить следующим образом: при низких температурах  $T < T_B$  часть нанозерен  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  находится в метастабильном (заблокированном) суперпарамагнитном состоянии, и их Мёссбауэровский спектр имеет вид зеемановского секстета. Другая часть наноразмерных зерен находится в ферримагнитном состоянии и также описывается секстетом. При  $T > T_B$  суперпарамагнитные частицы переходят из метастабильного (заблокированного) в стабильное суперпарамагнитное состояние, их Мёссбауэровский спектр принимает вид квадрупольного дублета, характерного для парамагнитного состояния. Таким образом, температурная эволюция мессбауэровских спектров полидисперсного нанопорошка  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  обусловлена его магнитодвухфазным состоянием, при котором часть зерен находятся в ферримагнитном состоянии, а другая – в суперпарамагнитном [5].

Температурная зависимость намагниченности нанопорошка хорошо аппроксимируется функцией:

$$M(T) = M_{FT0} - M_{FT1} T^{3/2} + M_{ST2}(\coth(M_{ST3}/T) - T/M_{ST3}), \quad (2)$$

где  $M_{ST2}=M_{SS}$  – намагниченность насыщения для суперпарамагнитных частиц;  $M_{ST3}=\mu_{эфф}H/k_B$ ;  $\mu_{эфф}$  – эффективный магнитный момент суперпарамагнитной частицы.

Согласно выражению (2), в котором первые два слагаемых описывают температурную зависимость намагниченности для частиц, находящихся в ферримагнитном состоянии, а третье слагаемое описывает температурную зависимость намагниченности суперпарамагнитных частиц, были определены средние



величины намагниченности суперпарамагнитных и ферримагнитных частиц нанопорошка  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  (рис. 4).

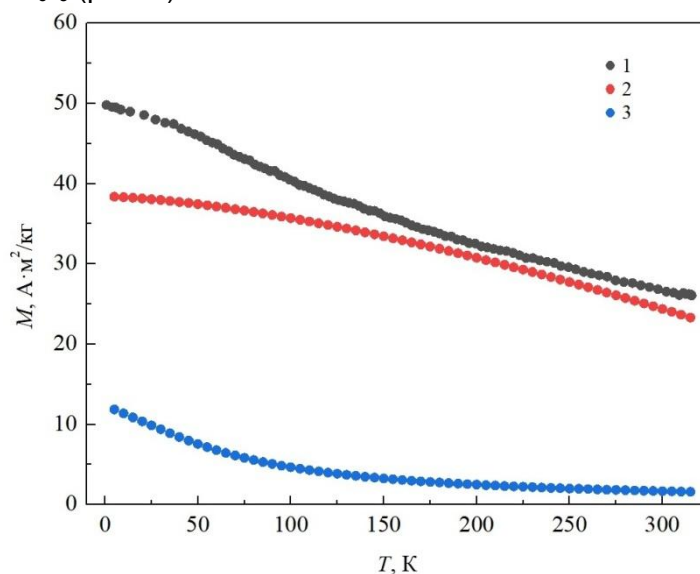


Рисунок 4 – Температурные зависимости намагниченности нанопорошка  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$   
 1– температурная зависимость намагниченности, измеренная в FC режиме в поле 0,01 Тл;  
 2–рассчитанная ферримагнитная составляющая температурной зависимости намагниченности;  
 3 – рассчитанная суперпарамагнитная составляющая температурной зависимости намагниченности

Ферримагнитная составляющая намагниченности характеризуется более высокими значениями намагниченности по сравнению с суперпарамагнитной составляющей, и для нее отмечен плавный рост с выходом на насыщение при понижении температуры. Суперпарамагнитная составляющая намагниченности характеризуется меньшей величиной  $M(T)$ , незначительно зависящей от температуры при  $T=300-100$  К и более сильной зависимостью  $M(T)$  при  $100-4,2$ К, что и следовало ожидать.

**Работа выполнена при поддержке проекта Европейского Союза H2020 –MSCA-RISE-2017-778308- SPINMULTIFILM.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Influence of synthesis conditions on microstructure and phase transformations of annealed  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  nanopowders formed by citrate-gel method / M. Yarmolich, N. Kalanda, S. Demyanov, H. Terryn, J. Ustarroz, M. Silibin, G. Gorokh // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2016. – Vol. 7. – P. 1202–1207.
2. Ярмолич, М. В., Каланда, Н. А. Зарядовое упорядочение в соединении  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , синтезированном цитрат-гель методом / М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда // Приложение к журналу «Известия НАН Беларуси» в 5 ч. (серии физ. – тех. и физ.-мат. наук) – 2016. – Ч.1. – С. 80–84.
3. Interrelation between the structural, magnetic and magnetoresistive properties of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . / N. A. Kalanda, S. E. Demyanov, A. V. Petrov, D. V. Karpinsky, M. V. Yarmolich, S. K. Oh, S. C. Yu, D.-H. Kim // Journal of Electronic Materials. – 2016. – Vol. 45, No. 7. – P. 3466–3472.
4. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles /M. Respaud [et al.]. // Phys. Rev.B – 1998. – Vol. 57, №. 5. – P. 2925- 2935.
5. Charge ordering and magnetic properties in nanosized  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  powders / M. Yarmolich, N. Kalanda, S. Demyanov, Ju. Fedotova, V. Bayev, N. Sobolev // Physica Status Solidi B. – 2016. – Vol. 253, No. 11. – P. 32160–2166.



## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНА МАРКИ АК10М2Н ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ДО РАЗРУШЕНИЯ

Серебрякова А.А., Загуляев Д.В., Устинов А.М., Иванов Ю.Ф., Якупов Д.Ф.,  
Громов В.Е.

*Сибирский государственный индустриальный университет,  
г. Новокузнецк, Россия,  
aserebrakova87@gmail.com.*

В данной статье представлены результаты механических испытаний образцов силумина марки АК10М2Н в литом состоянии и после электронно-пучковой обработки на растяжение до разрушения. Показано влияние электронно-пучковой обработки на изменение значений предела прочности на разрыв и деформации при растяжении. Произведен анализ показателей, полученных при выполнении растяжения образцов (в исходном состоянии и после обработки) до разрушения. Выявлен наиболее оптимальный режим электронно-пучковой обработки, способствующий повышению прочностных свойств силумина марки АК10М2Н.

Ключевые слова: силумин, обработка импульсным электронным пучком, деформация, предел прочности на разрыв, механические испытания, модификация поверхностного слоя.

В настоящее время наиболее актуальной темой для исследования в области материаловедения и физики металлов является разработка новых технологий обработки поверхностного слоя силумина. Технология, применяемая в представленных исследованиях – облучение интенсивным импульсным электронным пучком. Данный метод обработки поверхности металлов является экологически чистым, энергосберегающим [1]. Обработка импульсным электронным пучком дозвлектического силумина, позволит повысить прочность и пластичность поверхности, предотвратит такие деструктивные процессы как износ, развитие усталостных трещин [2].

Облучение поверхности образцов сплава марки АК10М2Н в литом состоянии интенсивным импульсным электронным пучком осуществлялось с плотностью энергии пучка электронов 10, 30, 50 Дж/см<sup>2</sup>, энергией ускоренных электронов 17 кэВ, длительность импульса пучка электронов 50 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0,3 с<sup>-1</sup>. Для модификации поверхности силуминов высокоинтенсивным импульсным электронным пучком использовалась вакуумная электронно-пучковая установка «СОЛО» [3, 4]. Испытания силумина осуществляли путем одноосного растяжения образцов на испытательной машине «INSTRON 3386» с постоянной скоростью 2,00 мм/мин.

Испытания проводились на плоских пропорциональных образцах силумина с головками, изготовленных в соответствии с ГОСТ [5]. Облучению интенсивным импульсным пучком подвергали рабочую часть образца. Толщина образца составляет 2,5 мм, ширина обрабатываемой поверхности 9,1 мм, длина участка обработки составляет 16 мм. Испытания на растяжение до разрушения проводили на образцах находящихся в литом состоянии и после модифицирования электронным пучком при различных значениях плотности энергии электронного пучка: 10, 30 и 50 Дж/см<sup>2</sup>. Набор статистики измерения осуществляли за счет растяжения трех образцов для каждого режима, с последующим определением средних значений и погрешностей измерения.

Цель данной работы состоит в исследовании влияния электронно-пучковой обработки на прочностные свойства силумина марки АК10М2Н при одноосном

растяжении до разрушения. Реализация цели исследования заключается в выполнении следующих задач: 1 – электронно-пучковая обработка образцов силумина марки АК10М2Н; 2 – испытания на растяжение до разрушения образцов силумина в литом состоянии (до обработки импульсным электронным пучком); 3 – испытания на растяжение до разрушения образцов силумина после электронно-пучковой обработки; 4 – определение предела прочности на разрыв  $\sigma$ , а также деформации при разрушении  $\varepsilon$ ; 5 – провести анализ полученных данных и установить оптимальные режимы обработки, приводящие к увеличению предела прочности на разрыв.

Рассмотрим результаты механических испытаний образцов силумина марки АК10М2Н в литом состоянии и после электронно-пучковой обработки на растяжение до разрушения, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты механических испытаний образцов силуминов марки АК10М2Н

$E_s$ , Дж/см <sup>2</sup>	Предел прочности на разрыв, МПа ( $\sigma$ )	Деформация при разрушении, % ( $\varepsilon$ )
0	143,1 ± 0,61	6,6
10	154,9 ± 0,17	6,3
30	159,5 ± 0,14	5,8
50	134,9 ± 0,45	6,1

В таблице 1 приведены средние по трем испытаниям значения. В исходном состоянии (до обработки импульсным электронным пучком) предел прочности на разрыв  $\sigma$ , при проведении испытаний на растяжение, составил 143,1 МПа, деформация при разрушении  $\varepsilon$  составляет 6,6%. После проведения электронно-пучковой обработки в различных режимах, наблюдаются изменения исследуемых параметров. При облучении с плотностью энергии пучка  $E_s$  равной 10 и 30 Дж/см<sup>2</sup> происходит увеличение предела прочности на разрыв по сравнению с исходным значением, и предел прочности на разрыв составил 154,9 МПа и 159,5 МПа соответственно. Также образцы силумина были обработаны с плотностью энергии пучка  $E_s$  равной 50 Дж/см<sup>2</sup>, но данный режим показал снижение предела прочности на разрыв, по сравнению с исходными значениями.

Кроме изменений в значениях предела прочности на разрыв, варьируется значение деформации при разрушении  $\varepsilon$ , в зависимости от режима обработки. Проведение испытаний на растяжение до разрушения образца силумина в исходном состоянии (до обработки) позволило выявить значение деформации равное 6,6%. Деформация образцов обработанных интенсивным импульсным пучком с плотностью энергии  $E_s$  равной 10 и 50 Дж/см<sup>2</sup>, равна соответственно 6,3% и 6,1%. Наиболее значимый эффект на снижение значения деформации оказал режим обработки образца с плотностью энергии  $E_s$  равной 30 Дж/см<sup>2</sup>, значение деформации уменьшилось до 5,8%.

На основании выполненных исследований, показано, что максимальной эффективностью для повышения прочностных свойств обладает режим обработки силумина марки АК10М2Н, во время которого происходит облучение поверхности образцов интенсивным импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов  $E_s=30$  Дж/см<sup>2</sup>, что подтверждается увеличением предела прочности на разрыв на 11,5 % по сравнению с образцами находящимися в литом состоянии. К тому же, указанный режим обработки способствует снижению значения деформации

образца. По сравнению с испытанием, выполненным до воздействия электронного пучка, значение деформации снизилось на 12,2 %.

Таким образом, наиболее оптимальным режимом обработки, способствующим улучшению прочностных свойств силумина, является облучение электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов  $E_s=30$  Дж/см<sup>2</sup>.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 19-79-10059.**

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hao Y. Surface modification of Al-20Si alloy by high current pulsed electron beam / Gao B., Tu G.F., Li S.W., Hao S.Z., Dong C. // Applied Surface Science B. – 2011. – Vol. 257. – P. 3913-3919.
2. Рыгина М.Е. Исследование возможности модификации структуры и свойств поверхностного слоя заэвтектического силумина интенсивным импульсным электронным пучком / Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов, Ю.Ф. Иванов // Вестник московского авиационного института. – 2018. – Т. 25, №4. – С. 248-256.
3. Ivanov, Yu. F. Modification of structure and surface Properties of hypoeutectic silumin by intense pulse electron Beams / Yu. F. Ivanov, V. E. Gromov, S. V. Konovalov, D. V. Zagulyaev, E. A. Petrikova, A. P. Semin // Usp. Fiz. Met. – 2018. – Vol. 19, No. 2. – P. 195–222
4. Laskovnev A.P. Modification of the structure and properties of eutectic silumin by electron-ion-plasma treatment / Yu.F. Ivanov, E.A. Petrikova, N.N. Koval, V.V. Uglov, N.N. Cherenda, N.V. Bibik, V.M. Astashinsky. // - Minsk: Belarusian Nauka, 2013 - 287 p.(Monograph)
5. ГОСТ 1497- 84 Металлы. Методы испытаний на растяжение. – М : Стандартиформ, 2008. – 28 с.

## КРИВАЯ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ

Аксёнова К.В.<sup>1</sup>, Громов В.Е.<sup>1</sup>, Иванов Ю.Ф.<sup>2</sup>, Полевой Е.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Сибирский государственный индустриальный университет,  
Новокузнецк, 19krestik91@mail.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

<sup>3</sup>АО "ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат",  
Новокузнецк

В настоящее время факт стадийности кривых деформационного упрочнения моно- и поликристаллических материалов является общепризнанным. Наиболее подробно вопрос о стадийности кривых деформационного упрочнения изучен на монокристаллах ГЦК металлов и сплавов [1]. В данной работе приведены результаты изучения кривой деформационного упрочнения  $\sigma$ - $\varepsilon$  рельсовой стали и рассмотрена стадийность кривой деформации.

Деформация рельсовой стали, подвергнутой дифференцированной закалке сжатым воздухом, осуществлялась одноосным сжатием образцов размерами  $5 \times 5 \times 10$  мм<sup>3</sup> при комнатной температуре на машине типа «Instron» со скоростью  $10^{-2}$  с<sup>-1</sup> при автоматической записи нагрузки и размеров образца. Сжатие, как способ деформации, было удобно использовать, поскольку в этом случае удается достигать более глубоких деформаций, чем при растяжении. Машинные кривые деформации в координатах нагрузка ( $P$ ) – полное удлинение ( $\Delta l$ ) пересчитывались и перестраивались в зависимости «истинное напряжение  $\sigma$  – истинная деформация  $\varepsilon$ ».

Структура исследуемой стали в исходном состоянии, не зависимо от расстояния исследуемого слоя до поверхности катания рельсов, представлена зернами перлита пластинчатой морфологии (рис. 1, а), зернами структурно свободного феррита (зернами феррита, не содержащими в объеме частиц карбидной фазы) (рис. 1, б) и зернами феррита, в объеме которых наблюдаются частицы цементита (далее по тексту, зерна феррито-карбидной смеси) преимущественно в виде коротких пластинок (рис. 1, г) и глобулярной формы (рис. 1, в). Как правило, объемы стали с частицами глобулярной формы и частицами в виде коротких пластинок наблюдаются раздельно, что позволило оценить их относительное содержание в материале, равное 1 : 10.

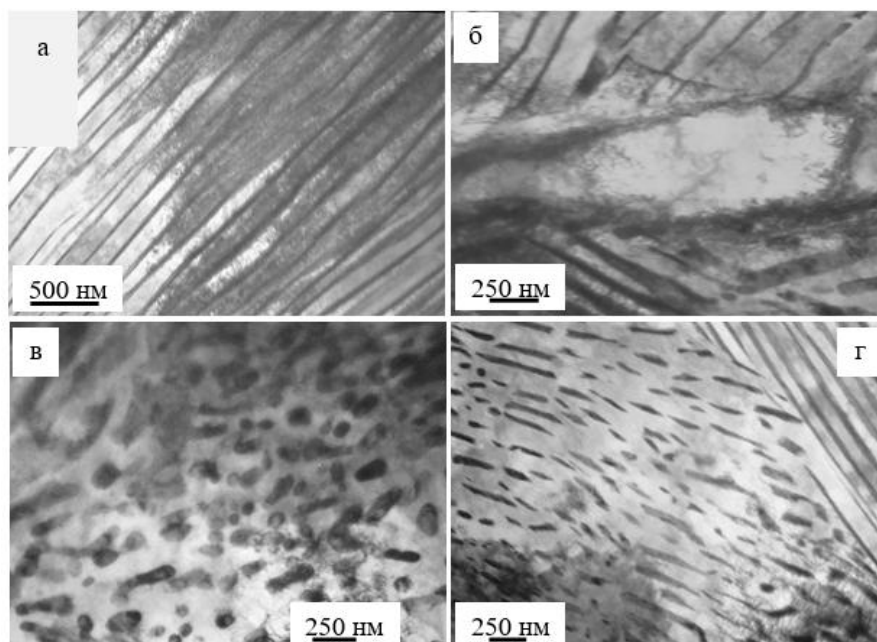


Рисунок 1 - Электронно-микроскопические изображения структуры рельсовой стали

Характерный вид кривой деформационного упрочнения рельсовой стали приведен на рис. 2, а. Математическая обработка кривых деформационного упрочнения показывает, что зависимость  $\sigma$ - $\varepsilon$  имеет параболический вид и описывается полиномом четвертой степени.

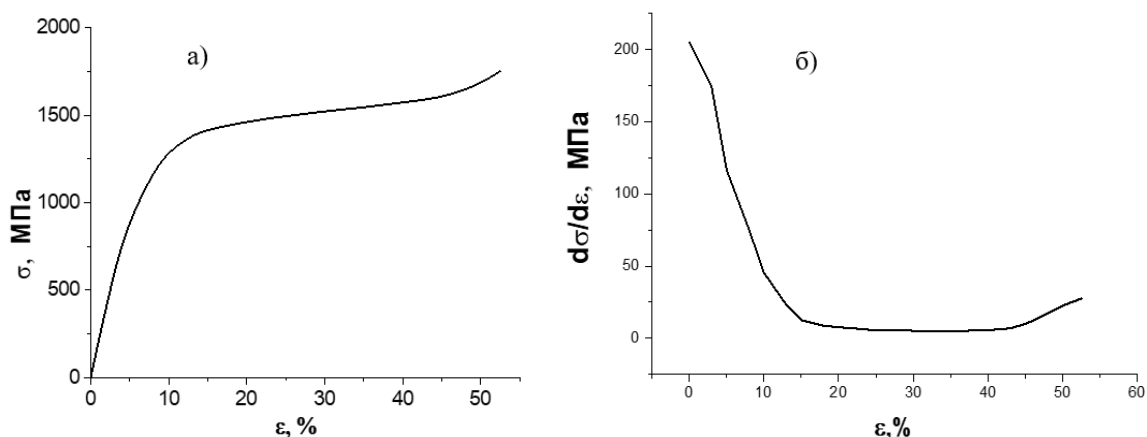


Рисунок 2 - Кривая деформационного упрочнения (а) и зависимость коэффициента деформационного упрочнения (б) от степени деформации рельсовой стали

Как правило, деформационное упрочнение стали характеризуется коэффициентом деформационного упрочнения  $\theta = \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}$ , выявляемым путем

дифференцирования зависимости  $\sigma$ - $\varepsilon$ . Анализируя приведенные на рис. 2, б результаты, можно выделить две стадии деформационного упрочнения стали: стадию с параболической зависимостью  $\sigma$ - $\varepsilon$  или убывающим коэффициентом упрочнения  $\theta$  и стадию со слабо изменяющимся и низким значением коэффициента упрочнения. Переход от первой стадии ко второй наступает в интервале степени деформации  $\varepsilon = 15 \dots 20\%$ . Разрушение испытываемых образцов рельсовой стали происходило при  $\varepsilon = (0,42 \dots 0,52)$  путем хрупкого скола под углом  $\approx 45$  градусов к оси деформации с образованием нескольких крупных осколков.

Если сопоставить вид зависимости  $\sigma$ - $\varepsilon$  и  $\theta$ - $\varepsilon$  с тем, что наблюдается на этой стадии в ГЦК-сплавах, где стадийность кривых течения к настоящему моменту хорошо изучена, то вышеупомянутые стадии следует называть стадиями III и IV. Действительно, для стадии III характерна параболическая зависимость  $\sigma$ - $\varepsilon$ , быстрое убывание коэффициента упрочнения и полосовая субструктура. Изменения механических характеристик исследуемой стали подобны тем, что наблюдались для мартенситной и бейнитной [2]. Для стадии IV характерно постоянное низкое упрочнение и развитие субструктуры с непрерывными и дискретными разориентировками, либо фрагментированной субструктуры. Механические характеристики исследуемой стали и на этот раз коррелируют с тем, что имеет место в ГЦК-сплавах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конева Н.А., Козлов Э.В. Современная картина стадий пластической деформации // Вестник ТГУ. - 2003. - Т. 8, Вып. 4. - С. 514-518.
2. Aksenova K.V., Nikitina E.N., Ivanov Yu.F., Kosinov D.A. Strain Hardening of Bainitic and Martensitic Steel in Compression // Steel in Translation. - 2018. - Vol. 48, No. 10. - pp. 631-636.

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ**

**Шернаев А.Н., Гулямов Г.**

*Ташкентский химико-технологический институт  
г. Ташкент, Узбекистан, E – mail: [a\\_shan@bk.ru](mailto:a_shan@bk.ru)*

Разработка новых композиционных полимерных материалов (КПМ), получаемых с использованием ингредиентов на основе местных сырьевых ресурсов, является одной из технических проблем, стоящих перед машиностроением. Однако, несмотря на широкий интерес, которые вызывают наполненные полимерные материалы, рекомендации по введению в их состав определенного количества наполнителей почти не существуют. Поэтому особый интерес представляет выбор оптимального количества наполнителя при разработке КПМ, используемых в различных отраслях машиностроения.

В этих условиях исследование влияния наполнителей на физико-механические свойства полиолефинов имеет теоретическое и практическое значение и является актуальной при разработке новых КПМ на основе местного сырья.

Нами в качестве матричного полимера принят полиэтилен высокой плотности (ПЭВП- HDPE) марки I-0754 плотностью  $0,954 \text{ г/см}^3$  и показателем текучести расплава (ПТР) 6,70 г/10 мин. В качестве минеральных наполнителей использованы каолин Ангренского месторождения и двуокись титана. Выбор этих наполнителей обусловлен их доступностью и значительной дешевизной по сравнению с другими наполнителями. Наполнители вводили в рецептуру композита от 5 до 50 мас.ч на 100 мас.ч. ПЭВП.

Полиэтиленовое связующее и минеральные наполнители предварительно подвергались механоактивации, для чего каждое вещество в отдельности загружали в мельницу и в течение 60-90 мин подвергали измельчению, разрушая материал ударом, сжатием и истиранием. Затем композицию, содержащую полиэтилен и минеральные наполнители – каолин и двуокись титана, готовили известными способами, например, сухим смешением всех компонентов.

Для получения модифицированной полимерной композиции в смеситель загружали дозированные в определенном соотношении компоненты смеси и перемешивали в течение 30-50 мин. Полученную таким образом смесь композиции загружали в бункер литейной машины, откуда она поступала в литейной цилиндр, нагретый до 493-533К, и под давлением 110-120 МПа отливали опытные образцы для испытаний.

Экспериментально установлено, что плотность композиций с повышением степени наполнения монотонно возрастает, но существенно увеличивается при содержании наполнителя в композиции более 25-30 мас.ч. Наблюдаемое явление можно объяснить либо возникновением большого количества дефектов (пустот) вследствие образования агрегатов частиц и неполного смачивания твердой поверхности дисперсной фазы полимерным связующим, либо формированием рыхлого упакованного слоя макромолекулярных цепей на границе раздела полимер - наполнитель.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что введение минерального наполнителя - двуокиси титана 20-30 мас.ч ведет к повышению предела прочности при изгибе композита до максимума и затем дальнейшее увеличение содержания этого наполнителя сопровождается постепенным уменьшением его значения. При введении каолина в ПЭВП, предел прочности при изгибе композита снижается с увеличением содержания наполнителей. Однако величина предела прочности при изгибе остается довольно высокой у композиций, наполненных 5-15 мас. ч. этих наполнителей.

Удельная ударная вязкость композитов с увеличением двуокиси титана до 30

мас.ч, также повышается, а при дальнейшем увеличении содержания наблюдается снижение. При введении каолина значение удельной ударной вязкости композита постепенно снижается. Возрастание прочности при изгибе до определенного содержания наполнителей, по-видимому, связано с его накоплениями в межсферолитовых участках, куда наполнитель попадает в процессе кристаллизации. Снижение прочности композита при больших содержаниях наполнителя, по-видимому, вызвано тем, что присутствие большого количества наполнителя между макромолекулами полимерной матрицы несколько осложняет энергию их межмолекулярного взаимодействия, ускоряя процесс разрушения композита.

Твердость композита с введением в полимерную матрицу каолина до 30 мас. ч, двуокиси титана до 40 мас. ч. повышается, затем снижается. Изменение значения твердости при малом содержании наполнителя происходит за счет изменения жесткости системы полимер-наполнитель. Увеличение твердости при малом количестве наполнителя обусловлено изменением степени структурной упорядоченности полимерной матрицы, а снижение твердости композита при дальнейшем увеличении содержания наполнителей, по-видимому, объясняется тем, что при сдвиговой деформации происходит разрушение структур из наполнителей, который к тому же не способен к активному взаимодействию с полимерной матрицей. Поэтому, при деформации контакты между частицами наполнителя легко разрушаются, и при отсутствии взаимодействия их с полимерной матрицей вся система ослабляется.

Таким образом, с учетом полученных данных исследований были разработаны антифрикционные полиэтиленовые композиции специального назначения и технология их получения для рабочих органов хлопковых машин и механизмов, обеспечивающих функционально важные физико-механические, триботехнические и эксплуатационные свойства композиционных полимерных материалов, работающих в условиях взаимодействия с хлопком-сырцом.

Создание наукоемких экологически чистых технологий по разработке конструкционных и антифрикционных древесно- полимерных композиционных материалов из местного сырья и высокоэффективной технологии изготовления подшипников скольжения на их основе, исключая импорт подшипников качения, имеет существенное значение для отраслей экономики республики.

Наиболее приемлемым древесным материалом в качестве основы антифрикционного композиционного материала для подшипников скольжения являются тополь и тал.

Известно, что в основе всех технологий производства антифрикционного древесно- полимерного композиционного материала на основе тополя и тала лежит подготовка сырой древесины к прессованию путем придания ей пластичности. Учитывая, что с повышением температуры и влажности древесины её составные части – лигнин и гемицеллюлоза значительно размягчаются и становятся менее вязкими, вследствие чего сопротивление сжатию (уплотнению) падает. Поэтому первоначально в технологии вводилась операция предварительной термообработки паром при низких температурах.

С целью повышения механических свойств, её водо- и влагостойкости древесины и для получения заготовок подшипников скольжения из тополя и тала, которые обладали бы свойствами самосмазывания, они пропитываются жидким минеральным маслом. Существуют различные способы пропитки, которые вызваны необходимостью глубокого заполнения капиллярно-пористой системы более вязкими веществами. Одним из таких способов пропитки древесины является способ пропитки древесины без применения избыточного давления, который получил название горячо-холодной ванны. При этом способе древесина сначала прогревается в горячей ванне до 95-115 °С, находящийся в капиллярно-пористой системе воздух расширяется и частично выходит наружу. Затем древесина помещается в ванну с холодным пропиточным составом, оставшийся при этом воздух уменьшается в объеме, создавая внутри неё вакуум, который заполняется модификатором. Мелкие древесины пропитываются в течение 60 мин в горячей ванне и переносятся на 60 мин в холодную.

Этим способом хорошо пропитывается древесина влажностью до 10 %.

На основе проведенных исследований и сформулированных требований разработана технологическая схема пропитки древесины-тополя и тала машинным маслом и модифицированной полимерной композицией. Она состоит из следующих этапов:

- пропитка теплым машинным маслом, подогретым до  $t = 40-60^{\circ}\text{C}$  с выдержкой в печи до 24-48 ч. Затем температура масла доводилась до  $t = 110-120^{\circ}\text{C}$ , при которой происходила частичная проварка древесины в течение 1-2 ч. После этого идет охлаждение печи в течение 12-15 ч;

- загрузка пропитанной маслом древесины в ванну с горячей полимерной композицией, подогретой до  $t = 140-160^{\circ}\text{C}$ , с выдержкой при этой температуре в течение 1,5-2,0 ч, с последующим охлаждением;

- загрузка горячих заготовок в холодные пресс-формы и прессование при удельной нагрузке 15,0-20,0 МПа. Спрессованные заготовки выдерживались в пресс-формах под универсальным прессом 5-10 мин для охлаждения их до температуры  $t = 40-50^{\circ}\text{C}$ ;

- нормализация (вылеживание) спрессованной древесины в окружающей воздушной среде или в ванне с холодным обезвоженным маслом в течение 24-48 ч.

Такая технология пропитки древесины с торца под давлением обеспечивает относительную легкость продвижения жидкости вдоль волокон древесины и вытеснение из сосудов воды и воздуха, высокую скорость наполнения сырой древесины. Она дает возможность изменять в заданном направлении структуру древесного вещества путем продавливания заготовки через канал переменного сечения при одновременной подаче потока нагретого модификатора в её торец под действием высокого давления.

Таким образом, с учетом технологии пропитки древесины маслом и модифицированной полимерной композицией, нами разработаны антифрикционные древесно-полимерные композиционные материалы на основе местного сырья - тополя и тала. Кроме того, проведенные исследования позволили разработать технологию получения композиционных материалов на основе древесины и модифицированных полимеров и технологию изготовления из них подшипников скольжения, используемых в машинах и механизмах комплекса оборудования хлопкоочистительных заводов, особенностью которых является высокая запыленность и наличие большой концентрации хлопкового пуха, которые проникают вовнутрь подшипника качения. Такая технология обеспечивает высокопроизводительное изготовление подшипников скольжения путем формования их на специальных пресс-формах.

Использование разработанной технологии получения антифрикционных древесно-полимерных композиционных материалов на основе древесины и модифицированных полимеров, полученных из местных минеральных и вторичных сырьевых ресурсов, и технологии изготовления из них подшипников скольжения для комплекса оборудования хлопкоочистительных заводов позволит повысить вдвое ресурс их работы, снизить уровень шума, сократить расход смазочных материалов и трудоемкость смазочных работ.



## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕДИ М06 ПОСЛЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Сенникова Л.Ф., Ткаченко В.М., Волкова Г.К., Гангало А.Н.  
ГУ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина  
г. Донецк, 83114, Sennikova\_lf@ukr.net

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) металлов и сплавов приводит к возникновению в объемных материалах нанокристаллической или ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [1]. Образование таких структур дает значительное улучшение механических свойств материалов, а именно, высокую механическую прочность с сохранением пластичности на уровне, который невозможно достичь, используя обычные методы упрочнения.

Одной из проблем, сдерживающих широкое применение в промышленности методов ИПД, является необходимость получения не только высоких физико-механических свойств, но и обеспечение их однородного распределения по объему образца. Также методы ИПД не являются формообразующими, а предназначены для формирования структуры и свойств материала. Для дальнейшего же получения из этих заготовок изделий нужно использовать ОМД. Поэтому в последнее время получение нано и ультрамелкозернистых металлов методами ИПД все больше концентрируется на комбинации методов ИПД и традиционных технологий обработки металлов давлением.

В настоящее время влияние режимов последующего монотонного деформирования на свойства СМК- материалов изучено недостаточно. В связи с этим важно изучить влияние ОМД на физико-механические свойства заготовок, предварительно обработанных методами ИПД.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния комбинированной обработки, включающей равноканальное угловое прессование и одну из традиционных деформаций в виде прокатки и гидроэкструзии на структуру и физико-механические свойства меди марки М06.

Исходным материалом для исследований служил промышленный горячепрессованный пруток меди марки М06 диаметром 50 мм, который прессовали до диаметра 20 мм. Полученные заготовки отжигали при температуре 600°C в течение 2 ч.

Комбинированная пластическая деформация заключалась в последовательной обработке одним из методов интенсивной пластической деформации (РКУП) и одним из традиционных методов обработки (прокатка, гидроэкструзия).

Равноканальное угловое прессование осуществлялось при комнатной температуре с использованием контейнера с углом пересекающихся каналов  $\theta = 90^\circ$ . Цилиндрические медные заготовки проходили через каналы деформирующей матрицы от 1 до 6 раз с поворотом заготовки на  $180^\circ$  после каждого прохода. Разовая эквивалентная деформация за один цикл прессования составляла  $\epsilon = 1$ , суммарная за 6 проходов  $\Sigma \epsilon = 6$ . Последующая деформация была либо прокатка, либо гидроэкструзия с суммарной степенью деформации  $\Sigma \epsilon = 1$ .

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН – 3, в медном  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  - излучении. Рентгеноструктурные исследования параметров тонкой структуры деформированной меди изучали методом аппроксимации. Анализировали кристаллографические плоскости первого и второго порядков отражения (111) и (220).

Термическую обработку образцов проводили в лабораторной печи СНОЛ-7,2 /1100.

Дефектную структуру (микропоры, микротрещины) и физико-механические свойства образцов в исходном состоянии и после деформации анализировали методами дюрOMETрических (твердомер Виккерса HV-5) и волюметрических (весы SHIMADZU) исследований.

Различные схемы комбинированной пластической деформации по-разному влияют на плотность материала (рис.1).

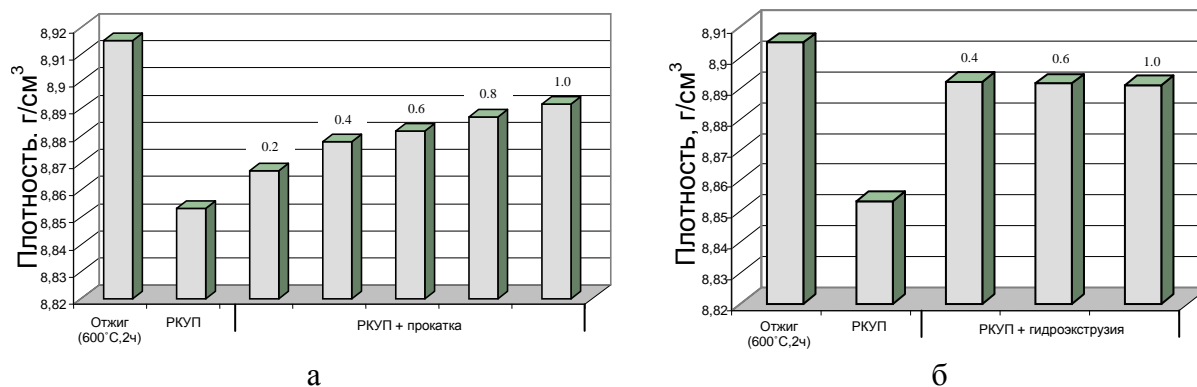


Рисунок 1 - Зависимость плотности меди от степени деформации для разных схем комбинированной обработки: а – РКУП+прокатка, б – РКУП+гидроэктрузия

На этапе проведения РКУП, вследствие внесения большого количества дефектов в виде пор и микротрещин, происходит уменьшение плотности меди, по сравнению с отожженным материалом. Относительное разуплотнение при РКУП составляет  $\Delta\rho/\rho_0=5.78 \cdot 10^{-3}$ .

Изменения плотности меди при комбинированных обработках РКУП + прокатка и РКУП + гидроэктрузия имеют разный характер. При воздействии комбинированным методом РКУП + прокатка увеличение значений плотности материала происходит постепенно. На ранних этапах ( $e=0.2$ ) традиционной обработки прокаткой, плотность увеличивается незначительно, что свидетельствует о начальной стадии развития процесса залечивания микродефектов. А после гидроэктрузии наблюдается значительный рост плотности уже на начальных этапах деформации, что связано с интенсивным развитием процессов залечивания микродефектов, образованных на стадии РКУП. С увеличением степени традиционной деформации до  $e=1.0$  относительное разуплотнение для обеих схем обработки снижается до значения  $\Delta\rho/\rho_0=2.61 \cdot 10^{-3}$  для прокатки и до  $\Delta\rho/\rho_0=1.54 \cdot 10^{-3}$  для гидроэктрузии.

Твердость же меди для всех исследуемых комбинаций пластической деформации (при одинаковой суммарной степени деформации) практически на одном уровне и составляет  $\sim 1450$  МПа.

Результаты расчетов параметров тонкой структуры в меди М0б после указанных схем комбинированной деформации приведены в таблице 1. С увеличением степени деформации прокаткой постепенно происходит значительное дробление блочной структуры. Величина ОКР уменьшается до 67 нм. Микродеформация решетки (напряжения 2-го рода) и плотность дислокаций ожидаемо увеличиваются.

После обработки б РКУП + гидроэктрузия минимальная величина блочной структуры наблюдается в образцах со степенью  $e = 1,0$  ( $d = 42$  нм), а максимальный уровень напряжений 2-го рода и плотности дислокаций отмечен в образцах после деформации со степенью  $e = 0,4$  ( $\epsilon = 3,41 \cdot 10^{-3}$ ,  $\rho = 3,38 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ). Снижение микронапряжений и плотности дислокаций может быть связано с появлением в структуре дополнительной системы скольжения дислокаций. Обращает на себя внимание тот факт, что при максимальной степени гидроэктрузии  $e = 1,0$  величина макронапряжений I рода практически отсутствует.

Таблица 1 - Параметры тонкой структуры меди М0б после разных схем деформационной обработки

Вид деформации	Величина ОКР, нм	Микродеформация, $\epsilon$ , $10^{-3}$	Плотность дислокаций, $\rho$ , $\text{см}^{-2}$	Напряжения 1-го рода, ГПа
БРКУП	95	1,0	$1,99 \cdot 10^{10}$	+1.20
БРКУП + прокатка	67	1,36	$3,62 \cdot 10^{10}$	+0,44
БРКУП + гидроэкструзия	42	1,25	$3,0 \cdot 10^{10}$	-0,063

#### Заключение

Анализ параметров тонкой структуры в меди, деформированной разными способами комбинированной пластической деформации, показал, что параметры ведут себя по-разному в зависимости от вида деформации. Однако общим является тот факт, что  $\epsilon$  и  $\rho$  увеличиваются при всех видах деформации.

После гидроэкструзии наблюдается интенсивное развитие процессов заживания микродефектов, образованных на стадии РКУП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией.- М: «Логос».- 2000. – 272 С.

## **ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ НА КОРСЕТНЫХ ОБРАЗЦАХ**

**Лукасов М.С., Тихомирова Е.А., Сафронов Д.А., Ганин С.В., Коджаспиров Г.Е.**  
*Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого,  
г. Санкт-Петербург, Россия, maxim-sl@list.ru*

Термическая усталость представляет собой прогрессирующее разрушение изделий вследствие многократных знакопеременных циклических теплосмен в ходе эксплуатации и является серьезной проблемой для современной техники, в особенности, работающей в экстремальных условиях [1-2]. Множество деталей, использующихся в современном машиностроении, подвергается термоциклическому воздействию. Использование деталей, обладающих сложными формами и разнотолщинностью, сопровождается формированием больших температурных градиентов, создающих термические напряжения, которые, в свою очередь, могут стимулировать протекание пластической деформации и создавать необратимые структурные превращения в каждом цикле, что, безусловно, сказывается на механических и служебных (в частности, длительная прочность) свойствах. Проведение натурных испытаний при исследовании данного явления является крайне трудоемким и дорогостоящим процессом. Естественным подходом для оценки влияния воздействия термоциклирования на структуру и свойства является применение, в частности, физического моделирования на образцах различного сечения. Вследствие вышесказанного проблема моделирования термической усталости является крайне важной, особенно для жаропрочных материалов, использующихся, например, при изготовлении изделий авиационной техники.

Для испытаний на корсетных образцах, которые проводятся в условиях подобного характера [3-4], была разработана и собрана оригинальная экспериментальная установка. Данная установка позволяет нагревать и охлаждать корсетный образец в диапазоне выбранных температур с перезапуском данного цикла необходимое количество раз. Нагрев осуществляется путем пропускания тока через образец, для этого используется силовой трансформатор, первичная обмотка которого состоит из двухсот шестидесяти витков, а вторичная из четырех витков. Охлаждение обеспечивается путем пропускания холодной воды через полые кронштейны крепления образца. Отслеживание температурных показателей реализуется за счет подключения к основному блоку установки предварительно приваренных к образцу термопар. Управление установкой осуществляется через приложение, установленное на персональный компьютер.

Функционал установки не ограничивается циклическим нагревом и охлаждением образца. Существует возможность задавать выдержку при достижении максимальной и минимальной температуры цикла, кроме того, есть возможность осуществлять подогрев образца, то есть выдерживать образец при определенной температуре неограниченное количество времени.

Блок кронштейнов для крепления образца изготовлен таким образом, что один из кронштейнов является подвижной деталью, закрепленной посредством резьбового соединения. Это позволяет при необходимости осуществлять роспуск образца или, наоборот, жестко закреплять его прямо во время проведения испытания. Предполагается, что данная возможность варьировать стеснение образца позволит создать необходимые условия для углубленного изучения деформации, возникающей как при нагреве, так и при охлаждении образца.

Данная установка позволяет проводить несколько видов испытаний. Образец нагревается до определенной температуры, и снимаются показания с нескольких термопар, расположенных в разных участках образца. Это позволяет наглядно увидеть градиент температур в зависимости от изменяющейся ширины образца, толщина при этом остается неизменной. Эти данные планируется использовать при теоретическом расчете величины пластической деформации. На рисунке 1 представлены различия в температурах прогрева участков жаропрочного сплава ЖС32 в зависимости от их расположения в составе корсетного образца. По представленным на рисунке экспериментальным данным наблюдается высокая неравномерность прогрева образцов во время испытаний.

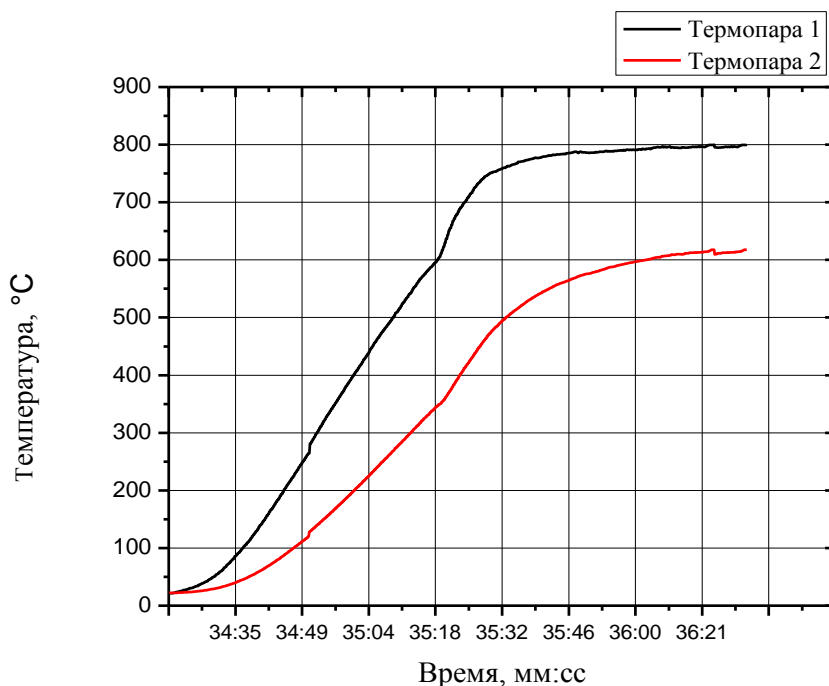


Рисунок 1 - График нагрева образца из сплава ЖС32 по данным с нескольких термопар. Термопара 1 приварена в самой узкой части образца, термопара 2 приварена в более широкой части образца



Рисунок 2 - Внешний вид корсетного образца из сплава ЖС32 во время испытания

Второй вид испытания. Нагрев образца в стесненном состоянии и роспуск при охлаждении, и нагрев образца в распущенном состоянии, а охлаждение в стесненном. Эти испытания позволяют выявить и конкретизировать, при каких условиях изменение температуры приводит к наибольшей пластической деформации.

Третий вид испытания. Термоциклирование в разных диапазонах температур, приводящее, в конечном итоге, к разрушению. Данные эксперименты дают возможность выявить наиболее неблагоприятные температурные диапазоны, при которых образец разрушается за меньшее количество циклов, а также влияние термоциклического воздействия на образцы, изготовленные из разных материалов.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод, что предложенная опытная лабораторная установка и методика исследования влияния термоциклирования на механические свойства корсетных образцов позволяют моделировать данное явление с последующим использованием для прогнозирования поведения материала в реальных изделиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дульнев Р.А., Котов П.И. Термическая усталость металлов. М.: Машиностроение, 1980. - 200 с.
2. Коффин Л.Ф. О термической усталости сталей /В сб.: Жаропрочные сплавы при изменяющихся температурах и напряжениях. М. – Л.: Госэнергоиздат, 1960.
3. Дегтярева С.П. Термоциклические испытания с применением образцов корсетной формы – перспективный метод исследования термической усталости изделий. Вопросы материаловедения. 2020;(3(103)):61-69.
4. Гецов Л.Б., Добина Н.И., Рыбников А.И., Семенов А.С., Старосельский А., Туманов Н.В. Проблемы прочности, 2008, N 5. С. 54-71.

## РАЗРУШЕНИЕ ПЛАЗМЕННО-ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕГРЕТОГО ПАРА

Кузнецов А.В., Савенков Г. Г., Смаковский М.С.

АО «Машиностроительный завод «Армалит», Санкт-Петербург, Россия

Для защиты от коррозии и износа ряда деталей запорной и запорно-регулирующей арматуры из нержавеющей стали 08X18H10T наносится наплавка плазменно-порошковым методом. Присадочный материал (сплав ЦН-2) обеспечивает наплавленный металл 190K62X29B5C2 (в соответствии с ГОСТ 33258-2015). Механические свойства наплавленного металла при нормальной температуре: типичная твердость в исходном состоянии – 45HRCэ.

При наплавке на плоскую холодную поверхность путем послойного термического осаждения был проведен ряд испытаний, в том числе – обработка перегретым паром при температуре  $T = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении  $p = 0,67\text{ МПа}$ . В результате металлографических исследований было установлено, что наплавленный слой состоит из ориентированных дендритов у краев детали и мелкозернистой (~20 мкм или 7 балл по ГОСТ 5639-82) структуры металла на центральной подложке тарелки (рис.1).

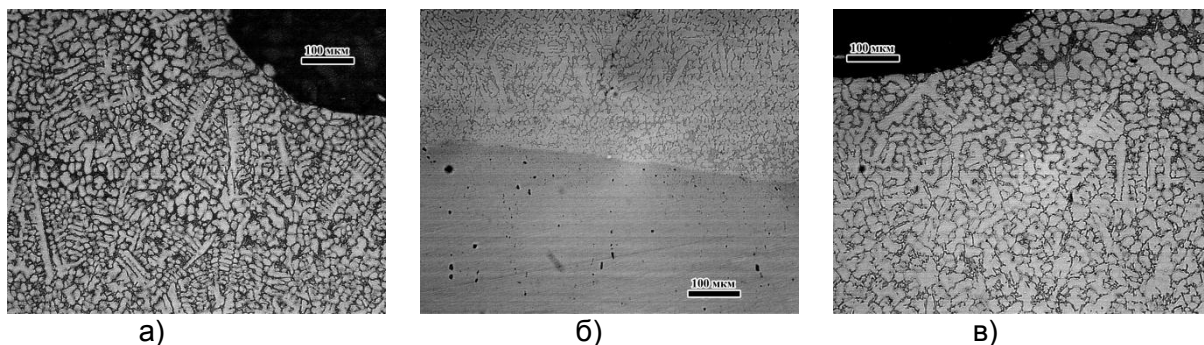
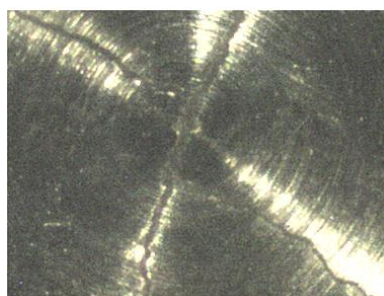


Рисунок 1 - Дендритная структура металла у краев тарелки – а, в) и мелкозернистое строение металла на подложке у центра – б)

Параметры дендритов указывают, что наплавка осуществлялась слоями. Например, верхний (последний) слой наплавки глубиной до 300 мкм состоит из кристаллов протяженностью до 200 мкм. В средних по глубине слоях дендриты мельче – до 50 мкм. Самые первые при нанесении наплавки слои толщиной до 50 мкм представлены равноосными частицами округлого вида диаметром до 10 мкм. Выявленные изменения в морфологии дендритов обусловлены условиями охлаждения получаемой композиции.

Кроме того, визуальным осмотром установлено, что в тарелке клапана присутствует две взаимно перпендикулярные трещины (рис. 2). Одна трещина с наибольшим раскрытием в центре проходит через центр тарелки клапана. Вторая трещина раскрыта меньше и состоит из двух частей, смещенных относительно друг друга почти на 1 мм у местоположения центра детали.



× 5

Рисунок 2 - Местоположение пересечения трещин в центре детали

Факт наличия перпендикулярных трещин указывает на симметричное макро-напряженно-деформированное состояние в материале. Разрыв траектории второй трещины у центра свидетельствует о развитии повреждения в течение некоторого времени.

Поскольку такие трещины после наплавки и охлаждения образца отсутствовали, то можно предположить, что такие трещины образовались в процессе воздействия перегретого пара и последующего охлаждения. Учитывая, что температура пара была не столь высока для наплавленного сплава, то что же могло спровоцировать появление таких трещин?

На границе наплавки со стальной подложкой (рис.3) выявлены редкие, но крупные (более 100 мкм) поры, указывающие на несовершенство использованной технологии нанесения наплавки.

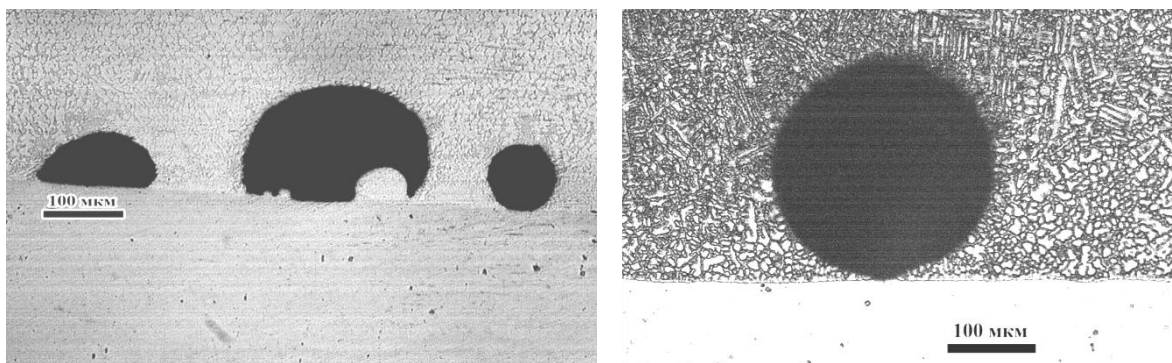


Рисунок 3 - Примеры характерных технологических дефектов на границе со стальной подложкой: поры разной морфологии – а, б)

Наличие пор свидетельствует об актах несплавления металла, вызванное условиями теплообмена на холодной стальной платформе. Мелкие зернограницные неоднородности являются, как правило, источниками опасных локальных остаточных напряжений, способных инициировать образование и рост магистральных трещин.

Зафиксировано, что трещина, рассеченная шлифом, практически пересекла тело наплавки (рис.4б). Раскрытие трещины осуществлялось волнообразно по границам и по телу зерен (рис.4) преимущественно по «толщинным» порошковым слоям  $200 \pm 50$  мкм. Данный факт указывает на неоднородность нанесения порошковых наплавочных слоев.

Волнообразный профиль указывает на периодичность нагрева наносимых слоев порошка наплавки и, как следствие, неоднородность температурного поля в процессе нанесения наплавки. Выявленный эффект мог привести к возникновению микроскопических температурных остаточных напряжений.

Приведенные данные свидетельствуют о развитии трещин на этапе охлаждения детали. Раскрытие границ характерно для горячих трещин вследствие их недостаточной прочности, а деформация зерен типична для холодных трещин за счет остаточных напряжений.



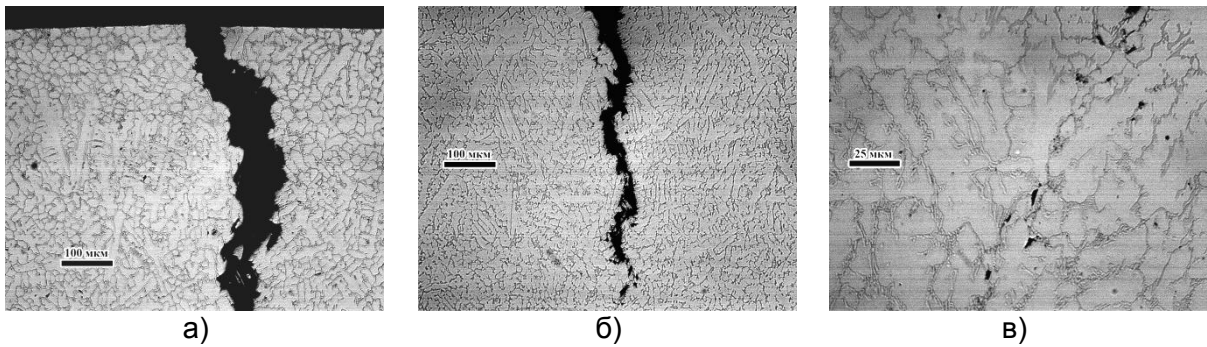


Рисунок 4 - Участки рассеченной трещины вдоль ее волнообразной траектории: на рабочей поверхности в конце нанесения –а), в середине –б) и вблизи стальной подложки –в)

Таким образом, можно полагать, что в исследуемом образце трещины раскрылись под действием остаточных напряжений. Напряжения возникли вследствие неоднородного температурного поля при достаточно быстром нагреве перегретым паром и последующем охлаждении центральной зоны тарелки.

Неоднородность температурного поля вызвана условиями теплового обмена между наносимыми порошковыми слоями и холодной стальной подложкой. Несовершенства технологии сплавления в виде пор и других неоднородностей могли спровоцировать деформацию наплавки, образование и рост трещин.

## **НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ**

**Хайдаров Р.Р., Абдухакимов М.К., Юлдашев А.Б., Гапурова О.У.**

*Институт ядерной физики АН РУз,*

*Ташкент, Узбекистан.*

*renat@inp.uz*

Одним из основных направлений деятельности Лаборатории междисциплинарных технологий Института Ядерной Физики Академии Наук Республики Узбекистан (ИЯФ АН РУз) в последние годы являются прикладные нанотехнологии, предназначенные, прежде всего, для решения задач экологии: обеззараживания и очистки воды, воздуха и почв, модифицирования различных материалов для придания им бактерицидных свойств, и т.п. Некоторые из новых методов и приборов, разработанных в течение последних трех лет, в т.ч. частично опубликованных в международных журналах, описаны в данной работе.

Разработан способ очистки воды от катионов металлов и органических соединений, основанный на использовании наноглерод-полимер конъюгированных наночастиц. Преимуществом нашей технологии удаления ионов тяжелых металлов, является то, что в процессе утилизации твердых отходов сжиганием получают смеси чистых металлов, оксидов или карбидов (в зависимости от типов металлов и режимов сжигания), а воздушными выбросами являются только двуокись углерода, аналогично процессу сжигания угля. Методика позволяет удалять ионы таких элементов, как например, Cr, Cd, As, Hg, Cu, Zn и т.п. из воды, а также органические (фенолы, формальдегиды и пр.) вещества из воздуха.

Созданы технологии модифицирования обратноосмотических мембран наночастицами металлов (серебра, меди, оксида меди, биметаллов) с целью продления их срока службы для создаваемой системы опреснения солоноватых артезианских вод. Проведенные микробиологические тесты продемонстрировали выраженный бактерицидный эффект, проявляемый мембранами, модифицированными биметаллическими наночастицами Cu-Ag. Использование биметаллических наночастиц в структуре обратноосмотических мембран позволяет предотвратить рост бактерий и биопленок на их поверхности, и тем самым увеличить срок службы дорогостоящих мембранных элементов.

Разработана технология получения нанофотокатализаторов на основе наноглерод-металл конъюгированных композиций. В результате формирования нанофотокатализаторами ОН-радикалов под действием ультрафиолетового излучения обеспечивается быстрое разложение многих типов красителей и бактерий. В частности, при испытаниях, проведенных с целью деструкции цианобактерий (сине-зеленых водорослей), было показано, что расход наноконпозиций очень низок и составляет около 10 г/га или 50 литров коллоидного раствора с концентрацией 200 мг/л. При этом цианобактерии погибают в течение дневного времени, а прозрачность воды увеличивается от 100 мм (исходное значение) до 1500 мм.

Разработан новый метод внедрения наночастиц серебра в сильнокислотный катионит КУ-2-8, обеспечивающий образование слоя нановключений серебра на поверхности гранул катионита. Частицы серебра на поверхности катионита имеют сферическую форму и равномерное распределение, их размер варьирует в диапазоне от 50 до 1000 нм. Полная обменная емкость катионита КУ-2-8 по ионам серебра составляет 2,05 ммоль/г. Показано, что использование наночастиц серебра в структуре катионита позволяет предотвратить рост бактерий и биопленок на его поверхности и тем самым значительно увеличить срок его службы при сохранении высокого значения обменной емкости, характерной для сильнокислотных ионообменных смол. Данная разработка была включена в дорожную карту мероприятий по исполнению постановления Президента Республики Узбекистан «О дополнительных мерах по повышению эффективности коммерциализации результатов научной и научно-технической деятельности» от 14.07.2018 г. № ПП-3855. В

настоящее время выпускаемые в ИЯФ АН РУ системы химводоподготовки с использованием нанокompозитного катионита активно внедряются в локальных котельных, строящихся в рамках модернизации Республиканской отопительной системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garipov I.T., Khaydarov R.R., Gapurova O.U., Khaydarov R.A., Firdaus M.L., Efimova I.L., Evgrafova S.Yu. "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobial prophylaxis" J. Sib. Fed. Univ. Biol., 2019, 12(3), 266-276.
2. Garipov I., Khaydarov R.R., Khaydarov R.A., Gapurova O. (2019) «Silver nanoparticles as a biocide for water treatment applications», R. Prasad, K. Thirugnanasambandham (eds.), *Advanced Research in Nanosciences for Water Technology, Nanotechnology in the Life Sciences*, Springer Nature Switzerland, pp. 407-419.
3. Хайдаров Р.Р., Гарипов И.Т., Гапурова О.У., Юлдашев Б.С. "Создание и освоение производства систем химводоподготовки с использованием нанокompозитного катионита" // *Наука и инновационное развитие*. Ташкент, 2019, № 6, С. 79-88.
4. Garipov I.T., Khaydarov R.R., Gapurova O.U., Khaydarov R.A., Evgrafova S.Yu. The Application of Fiber Ion Exchange Sorbents for Wastewater Treatment and Purification of Gas Mixtures. *Journal of Energy, Environmental & Chemical Engineering*, 2020; 5(1): 10-13.
5. Yuldashev A., Garipov I., Khaydarov R. Direct Osmotic Desalination Technique by Solar Energy. *International Journal of Natural Resource Ecology and Management*. Vol. 5, No. 3, 2020, pp. 84-89.
6. Garipov I.T., Yuldashev A. B., Abdukhakimov M.K., Gapurova O.U., Sadikov I.I., Khaydarov R.R., "Новый импортозамещающий антискалант для мембранных систем опреснения воды" *Наука и инновационное развитие*, Министерство инновационного развития Республики Узбекистан, №6, 2020, стр. 103-114.
7. Garipov I.T., Yuldashev A. B., Abdukhakimov M.K., Gapurova O.U., Galiulin I.G., Sadikov I.I., Khaydarov R.A., Khaydarov R.R. Electrochemically Synthesized Nanophotocatalysts for Photodegradation of Organic Compounds. *Chemical and Biomolecular Engineering*. Vol. 5, No. 3, 2020, pp. 57-61.
8. Abdukhakimov M.K., Garipov I.T., Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Gapurova O.U., Sadikov I.I., T.K. Praveen, Evgrafova S.Yu. Novel ion exchange fibers for wastewater treatment from heavy metal ions. *Управление техносферой*, 2021, vol. 4, issue 1. pp. 88–97.

**ВИМС МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ SUBPc:C<sub>60</sub> – СТАТИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

**Пахомов Г.Л.<sup>1,2</sup>, Травкин В.В.<sup>1,2</sup>, Дроздов М.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, РФ*

<sup>2</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ  
эл. почта: [pakhomov@ipmras.ru](mailto:pakhomov@ipmras.ru)*

В современной органической электронике высок интерес к двухкомпонентным тонкопленочным системам на основе малых молекул. В них, наряду с последовательно осажденными слоями образующими планарный молекулярный гетеропереход, активно используются со-осажденные слои где формируется взаимопроникающая сеть из индивидуальных фаз, так называемый «объемный» гетеропереход BHJ [1]. Преимуществом BHJ является морфология и хим. состав тонкой пленки, позволяющая эффективно реализовать те механизмы фотопреобразования, которые позволяют рассуждать о применении таких структур в органических солнечных батареях.

В данной работе был использован метод время-пролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (ToF-SIMS) с анализом по глубине для исследования нескольких типов модельных гетеропереходов на основе субфталоцианина хлорида бора (SubPc) и фуллерена C<sub>60</sub>, в комбинации с оптической спектроскопией, поверхностными методами (атомно-силовая микроскопия AFM и интерферометрия белого света WLI) и рентгенофазовым анализом (XRD). Тонкие двухкомпонентные пленки получались методом термического (со-)осаждения в вакууме [2] на холодные подложки таким образом, чтобы получить 4 серии образцов: **a** - двухслойная пленка SubPc/C<sub>60</sub> (фуллерен сверху, толщины слоев одинаковы); **b** - смешанная пленка SubPc:C<sub>60</sub>, BHJ (соотношение компонентов 1:1 по массе); **c** - смешанная пленка SubPc:C<sub>60</sub>, BHJ (1:9); **d** – градиентно-смешанная пленка SubPc:C<sub>60</sub> (7:3, верхний слой обогащен SubPc). Образцы измерялись сразу после получения (as is) и после естественного старения – выдерживания при освещении солнечным симулятором на воздухе в течение 13 часов (aged), что примерно соответствует среднему световому дню на наших широтах. Условия обработки измерений для всех образцов были строго одинаковы.

Сперва измерялись поверхностные ToF-SIMS спектры в статическом режиме, без профилирования (режимы анализа и другие детали измерений описаны в других работах [3]), примеры показаны на Рис. 1(a-d). Характерно, что выход отрицательных вторичных ионов в области молекулярного фуллерена обратно пропорционален фактическому содержанию C<sub>60</sub> в матрице. Наиболее вероятное объяснение такого матричного эффекта состоит в формировании D/A пары гетероперехода, в которой фуллерен, как акцептор, приобретает частично отрицательный заряд [1]. Это усиливает сигнал для BHJ где молекулы фуллерена находятся в окружении (избытке) молекул SubPc – **b,d**.

Из данных ToF-SIMS очевидно, что поверхность всех пленок при старении на свету окисляется, и можно представить вероятные продукты окисления, особенно для SubPc – Рис. 1(e,f). Так, в образцах состоящих в основном из фуллерена, наблюдается увеличение выхода отрицательных вторичных ионов в диапазоне 736 а.е.м. соответствующем кластеру {C<sub>60</sub>+O} – Рис. 1(a,c). Там, где преобладает SubPc, выход интактного молекулярного иона падает ниже предела надежного обнаружения – Рис. 1e,f, но при этом резко усиливается пик при 411 а.е.м. соответствующий молекуле, которая потеряла аксиальный хлор, но присоединила один атом кислорода. Кроме того, появляются интенсивные пики, которые можно отнести к отрицательным кластерным ионам {SubPc+O} и {SubPc+O<sub>2</sub>}.

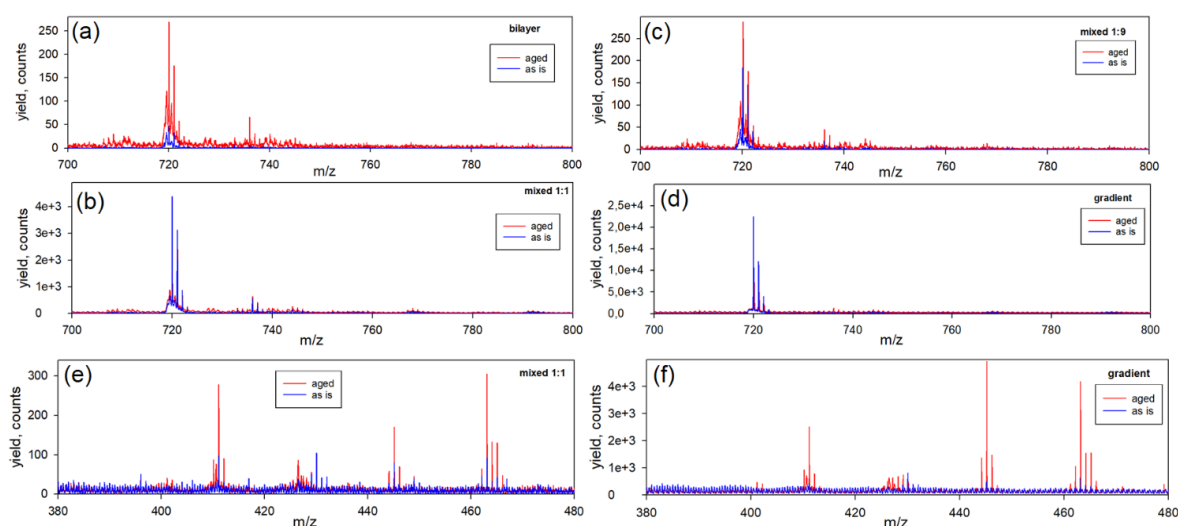


Рисунок 1 – Фрагменты статических ВИМС-спектров образцов в области молекулярных ионов: **(а)** двухслойная пленка SubPc/C<sub>60</sub>; **(б)** пленка с ВНЖ 1:1; **(с)** то же 1:9; **(д)** градиентно-смешанная пленка; **(е)** и **(ф)** то же что **(б)** и **(д)** но в другом интервале.

Далее хим. состав образцов изучался в процессе послойного распыления (динамический SIMS) с помощью профилирующего пучка Cs<sup>+</sup>. В принципе, разделение данных двух компонентов в профилях SIMS довольно проблематично, так как фуллерен – полностью углеродная молекула, а макроцикл SubPc также содержит 24 атома <sup>12</sup>C (см. вставки на Рис. 2), при этом интактные молекулярные ионы под действием распыляющего пучка разрушаются. Для двухслойной пленки маркером фуллерена могут служить характеристичные вторичные ионы образующиеся при фрагментации молекулы под действием зондирующего пучка (здесь – Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>), например C<sub>8</sub> – как показано на Рис. 2. Для SubPc такими маркерами являются ионы хлора, бора и серии C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

На Рис. 2 приведены типичные глубинные профили для исходных и состаренных двухслойных пленок, с обозначением приблизительных границ материалов. Хорошо видны оба интерфейса и разница в плотностях молекулярных слоёв, которая приводит к разным временам сквозного распыления слоев одинаковой номинальной толщины – верхний график. Как и в статическом SIMS, наблюдается насыщение объема состаренной пленки кислородом, причем с обратным градиентом от поверхности и максимумом в области интерфейса SubPc/C<sub>60</sub> – нижний график. Кроме того, что происходит уплотнение слоя фуллерена и «усадка» слоя SubPc, очевидно связанные с химической модификацией (окислением) молекул.

Анализ SIMS-профилей для пленок смешанного состава (серии **b-d**) несколько более сложен, и графики здесь не приводятся. Однако и в них можно проследить такие тенденции как разницу во временах распыления компонентов и увеличение содержания кислорода в состаренных пленках, которое пропорционально содержанию SubPc в смеси. Интересный случай – градиентный гетеропереход, в котором падение выхода вторичных ионов характеризующих SubPc при старении наиболее заметно, но сопровождается ростом относительного содержания компонентов в тех областях, которые исходно были обеднены («размывание» гетероперехода).

Спектры поглощения двухкомпонентных пленок зависят в первую очередь от их состава, поскольку SubPc имеет очень интенсивную Q-полосу в районе 580 нм, а фуллерен активно поглощает на длинах волн 450 нм и менее. При старении происходит частичное обесцвечивание всех образцов из-за разрушения пигмента SubPc. Поверхностный рельеф пленок разного состава неодинаков и заметно изменяется при старении. По данным AFM и WLI, наименьшую шероховатость имеют пленки с большим содержанием SubPc, чистые слои которого аморфны. Поверхность чистого фуллерена и его слабо разбавленных слоев структурирована, а при старении появляются слабые пики в спектрах XRD.

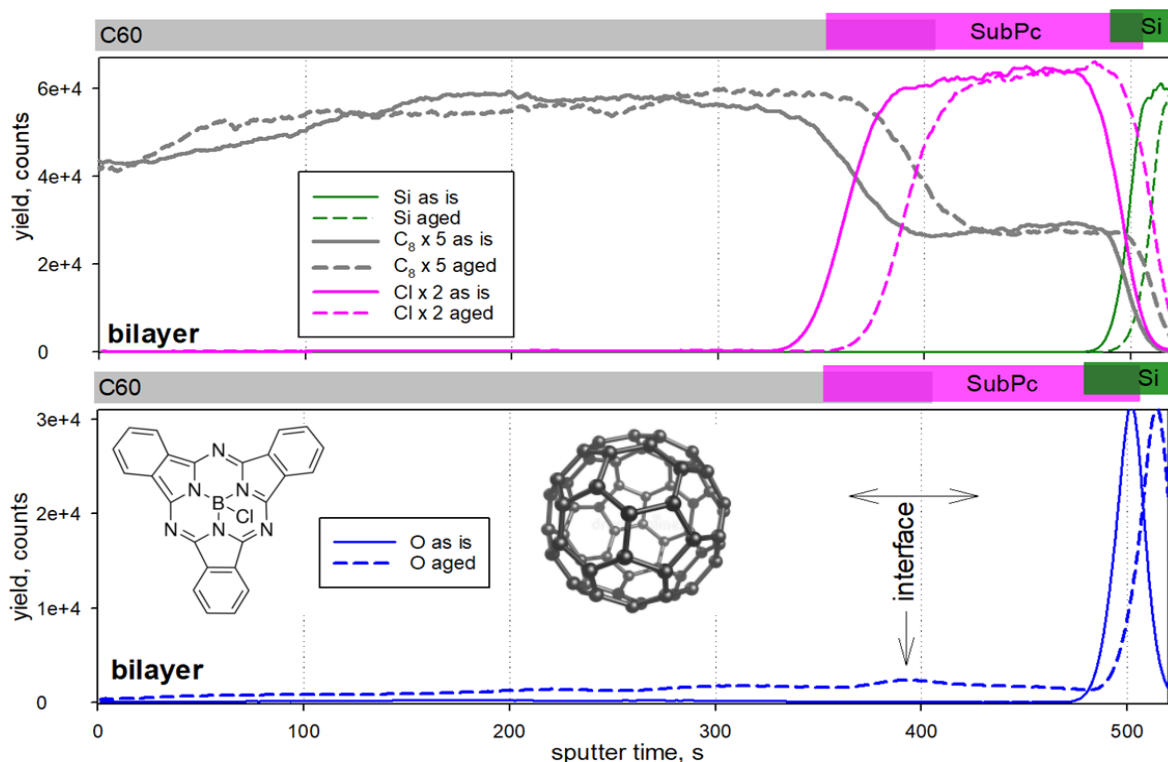


Рисунок 2 – Профили распределения некоторых отрицательных характеристичных вторичных ионов по глубине двухслойных пленок SubPc/C<sub>60</sub>, осажденных на Si(100).

Полученные результаты показывают, что 1) признаки межслойного перемешивания в двухслойной, или фазовой сегрегации в смешанных, пленках отсутствуют даже при старении, но намечается тенденция к выравниванию концентраций компонентов в пленке с градиентным перемешиванием; 2) происходит разрушение компонента SubPc при старении, более сильное чем для C<sub>60</sub>; 4) старение влияет на морфологию пленки в большей мере, чем на распределение компонентов по глубине. Эти наблюдения представляются важными при проектировании схем или обсуждении результатов касающихся выходных параметров пилотных солнечных батарей с гетеропереходами на основе низкомолекулярных полупроводников.

**Поддержано НЦМУ «Центр фотоники», при финансировании МинОбрНауки РФ, соглашение № 075-15-2020-906.**

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pakhomov G., Travkin V., Stuzhin P. In: Recent Advances in Boron-containing Materials. Ed: M. Aydin. London: INTECH, 2020.
- [2] Pakhomov G.L., Shashkin V.I., Pozdnyaev D.E., Muller C., Ribo J.-M. Org. Electron. 2002. 3. 93-103.
- [3] Drozdov M.N., Yunin P.A., Travkin V.V., Koptyaev A.I., Pakhomov G.L. Adv. Mat. Interfaces. 2019. 6. 1900364.

## МОМЕНТНО-МЕМБРАННАЯ ТЕОРИЯ УПРУГИХ ТОНКИХ ПЛАСТИН КАК КONTИНУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ ГРАФЕНА

Саркисян С.О.

Ширакский государственный университет,  
Гюмри, Армения, [s\\_sargsyan@yahoo.com](mailto:s_sargsyan@yahoo.com)

**1. Введение.** Существование графена и углеродной нанотрубки привело к необходимости при построении дискретной модели учета силового нецентрального и моментного независимого взаимодействия между их атомами [1]. В работе [2], исходя из таких предположений, построены дискретно-моментная и континуально-моментная (стержневая) модели линейной цепочки атомов. В работе [3], принимая подход построения стержневой системы, эквивалентной атомной модели, в которой как модель отдельного стержня выбрана модель работы [2], во первых, построена дискретно-континуальная модель деформаций графена и, во вторых, предельным переходом построена континуально-моментная модель деформаций графена.

Континуально-моментная модель деформаций графена представляет из себя модель деформаций упругой тонкой пластинки по моментной теории упругости с деформационной концепцией «сдвиг плюс поворот». Эта модель иначе было названа моментно-мембранной теорией упругих тонких пластин. Для деформаций графена в своей плоскости, его континуальной моделью оказывается плоское напряженное состояние моментно-мембранной теории пластин [4], а для изгибной деформации графена от своей плоскости, его континуальной моделью оказывается модель изгиба моментно-мембранной теории пластин [4]. В работе [3] определены для указанных континуальных моделей графена упругие константы моментной теории упругости с независимыми полями перемещений и вращений.

В данной работе обсуждаются разрешающие уравнения моментно-мембранной теории упругих тонких пластин: а) для плоского напряженного состояния, б) для изгибной деформации, как континуальные модели деформаций графена в своей плоскости и, изгиба, от своей плоскости.

### **2. Моментно-мембранная теория плоского напряженного состояния упругих тонких пластин, как континуальная модель деформаций графена в своей плоскости.**

Основные уравнения и граничные условия моментно-мембранной теории плоского напряженного состояния упругих тонких пластин выражаются так [4]:

Уравнения равновесия

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{11}}{\partial x} + \frac{\partial S_{21}}{\partial y} &= -(p_1^+ - p_1^-), \\ \frac{\partial S_{12}}{\partial x} + \frac{\partial T_{22}}{\partial y} &= -(p_2^+ - p_2^-), \\ \frac{\partial L_{13}}{\partial x} + \frac{\partial L_{23}}{\partial y} + (S_{12} - S_{21}) &= -(m_3^+ - m_3^-); \end{aligned} \quad (1)$$

Соотношения упругости

$$\begin{aligned} T_{11} &= \frac{2Eh}{1-\nu^2} (\Gamma_{11} + \nu \Gamma_{22}), \quad T_{22} = \frac{2Eh}{1-\nu^2} (\Gamma_{22} + \nu \Gamma_{11}), \\ S_{12} &= 2h [(\mu + \alpha) \Gamma_{12} + (\mu - \alpha) \Gamma_{21}], \quad S_{21} = 2h [(\mu + \alpha) \Gamma_{21} + (\mu - \alpha) \Gamma_{12}], \\ L_{13} &= 2Bhk_{13}, \quad L_{23} = 2Bhk_{23}; \end{aligned} \quad (2)$$

Геометрические соотношения

$$\begin{aligned} \Gamma_{11} &= \frac{\partial u_1}{\partial x}, \quad \Gamma_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial y}, \quad \Gamma_{12} = \frac{\partial u_2}{\partial x} - \Omega_3, \\ \Gamma_{21} &= \frac{\partial u_1}{\partial y} + \Omega_3, \quad k_{13} = \frac{\partial \Omega_3}{\partial x}, \quad k_{23} = \frac{\partial \Omega_3}{\partial y}; \end{aligned} \quad (3)$$

Граничные условия

$$T_{11} = T_{11}^*, \quad S_{12} = S_{12}^*, \quad L_{13} = L_{13}^*, \quad \text{при } x = const, \quad (4)$$

или

$$u_1 = u_1^*, \quad u_2 = u_2^*, \quad \Omega_3 = \Omega_3^*, \quad \text{при } x = const. \quad (5)$$

Плотность потенциальной энергии деформаций имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_0 &= \frac{1}{2} \left[ \frac{2Eh}{1-\nu^2} (\Gamma_{11}^2 + \Gamma_{22}^2 + 2\Gamma_{11}\Gamma_{22}) + 2h(\mu + \alpha)(\Gamma_{12}^2 + \Gamma_{21}^2) + 4h(\mu - \alpha)\Gamma_{12}\Gamma_{21} + \right. \\ &\left. + 2Bh(k_{13}^2 + k_{23}^2) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Отметим, что для модели плоского напряженного состояния моментно-мембранной теории пластин установлен вариационный принцип типа Лагранжа, на основе которого и разработан вариант метода конечных элементов для решения граничных задач (1)-(5).

### 3. Моментно-мембранная теория изгиба упругих тонких пластин, как континуальная модель изгиба графена от своей плоскости.

Основные уравнения и граничные условия моментно-мембранной теории изгиба упругих тонких пластин выражаются так [4]:

Уравнения равновесия

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{13}}{\partial x} + \frac{\partial N_{23}}{\partial y} &= -(p_3^+ - p_3^-), \\ \frac{\partial L_{11}}{\partial x} + \frac{\partial L_{21}}{\partial y} + N_{23} &= -(m_1^+ - m_1^-) + h(p_2^+ + p_2^-), \\ \frac{\partial L_{12}}{\partial x} + \frac{\partial L_{22}}{\partial y} - N_{13} &= -(m_2^+ - m_2^-) - h(p_1^+ + p_1^-); \end{aligned} \quad (7)$$

Соотношения упругости

$$\begin{aligned} N_{13} &= 2G_*h\Gamma_{13}, \quad N_{23} = 2G_*h\Gamma_{23}, \quad G_* = \frac{4\mu\alpha}{\mu + \alpha}, \\ L_{11} &= 2h \frac{2\gamma}{\beta + 2\gamma} [2(\beta + \gamma)k_{11} + \beta k_{22}], \quad L_{22} = 2h \frac{2\gamma}{\beta + 2\gamma} [2(\beta + \gamma)k_{22} + \beta k_{11}] \\ L_{12} &= 2h [(\gamma + \varepsilon)k_{12} + (\gamma - \varepsilon)k_{21}], \quad L_{21} = 2h [(\gamma + \varepsilon)k_{21} + (\gamma - \varepsilon)k_{12}]; \end{aligned} \quad (8)$$

Геометрические соотношения

$$\Gamma_{13} = \frac{\partial w}{\partial x} + \Omega_2, \quad \Gamma_{23} = \frac{\partial w}{\partial y} - \Omega_1,$$



$$k_{11} = \frac{\partial \Omega_1}{\partial x}, k_{22} = \frac{\partial \Omega_2}{\partial y}, k_{12} = \frac{\partial \Omega_2}{\partial x}, k_{21} = \frac{\partial \Omega_1}{\partial y}; \quad (9)$$

Граничные условия

$$N_{13} = N_{13}^*, L_{11} = L_{11}^*, L_{12} = L_{12}^*, \text{ при } x = const, \quad (10)$$

или

$$w = w^*, \Omega_1 = \Omega_1^*, \Omega_2 = \Omega_2^*, \text{ при } x = const. \quad (11)$$

Плотность потенциальной энергии деформаций имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_0 = \frac{1}{2} \left[ 2G_* h (\Gamma_{13}^2 + \Gamma_{23}^2) + 2h \frac{4\gamma(\beta + \gamma)}{\beta + 2\gamma} (k_{11}^2 + k_{22}^2) + 2h \frac{4\gamma\beta}{\beta + 2\gamma} k_{11} k_{22} + \right. \\ \left. + 2h(\gamma + \varepsilon)(k_{12}^2 + k_{21}^2) + 4h(\gamma - \varepsilon)k_{12}k_{21} \right]. \quad (12) \end{aligned}$$

Отметим, что для модели изгиба моментно-мембранной теории упругих тонких пластин, установлен вариационный принцип типа Лагранжа, на основе которого и разработан вариант метода конечных элементов для решения граничных задач (7)-(11).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Современные проблемы механики. Механические свойства ковалентных кристаллов / Беринский И. Е. [и др.]; под общ. ред. Кривцова А. М., Лободы О. С. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2014. 160с.
2. Sargsyan S.H. Structural and Micropolar Beam Models of Nanocrystalline Materials (One-Dimensional Case)// Advanced Structured Materials. Vol. 122. Nonlinear Wave Dynamics of Materials and Structures. 2020. P. 399-409.
3. Саркисян С.О. Дискретно-континуальная и континуально-моментная модели графена для общего случая его деформирования // Доклады НАН Армении. 2020. Т. 120. № 2. С. 124-135.
4. 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.

## АНАЛИЗ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ОБЛАСТИ ВНУТРЕННЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЛЕНЫ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГАЗОПРОВОДА

Крень А.П.<sup>1</sup>, Гориченко С.Ф.<sup>2</sup>, Делендик М.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ГНУ «ИПФ НАН Беларуси», г.Минск, Беларусь, *alekspk@mail.ru*

<sup>2</sup>УП «МИНГАЗ» г.Минск, Беларусь, *gsf2003@mail.ru*

<sup>3</sup>МИПК и ПК БНТУ, г.Минск, Беларусь, *delendik@mipk.by*

Металлургические пленки являются дефектом, который довольно часто встречается при диагностике трубопроводов различного назначения, особенно находящихся в длительной эксплуатации [1, 2]. Это в первую очередь вызвано недостаточным контролем качества труб, произведенных 30-50 лет назад, а также тем фактом, что такого вида дефекты могут вскрываться только после того, как они подверглись воздействию избыточного давления. Являясь концентратором напряжений, пленка может перерасти в трещину, привести к разрушению металла трубы и катастрофическим последствиям. Поэтому при оценке технического состояния изделий ответственного назначения одним из параметров, которые учитываются при принятии решений, является уровень остаточных технологических напряжений. Они складываются с эксплуатационными и существенно влияют на характеристики изделий: циклическую долговечность, прочность и др. [3, 4].

В настоящей работе исследовалось напряженное состояние в области пленки, обнаруженной по результатам внутритрубной визуальной диагностики стального газопровода диаметром 273 мм с толщиной стенки 8 мм. Химический состав стали приведен в таблице 1. Там же указаны механические характеристики металла, определенные по результатам испытаний на разрывной машине. Данный химсостав и механические характеристики (предел прочности  $\sigma_B$  и предел текучести  $\sigma_T$ ) соответствуют стали 20.

Таблица 1 – Характеристики металла газопровода

C,%	Si,%	Mn,%	S,%	P,%	Ni,%	Cr,%	Cu,%	As,%	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_B$
0,22	0,31	0,56	0,039	0,031	0,04	0,01	0,018	0,006	315	505

Измерение поля напряжений в области пленки проводилось с помощью роботизированного рентгеновского дифрактометра GNR STRESS X в режиме  $\Psi$  (рисунок 1).

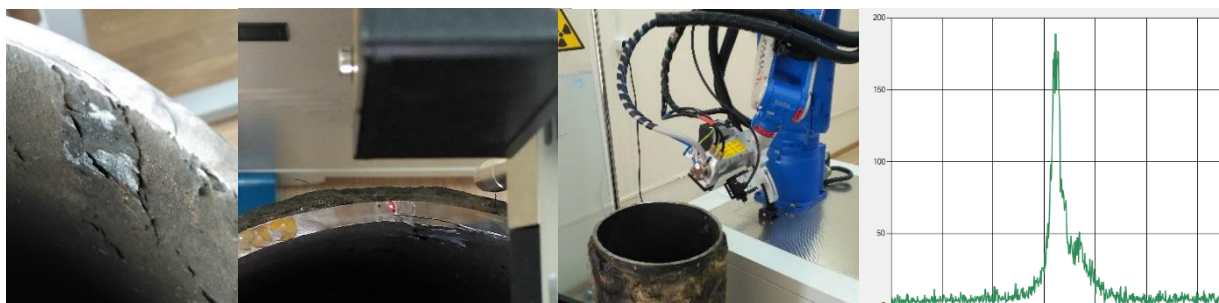


Рисунок 1 – Общий вид дефекта, процесс измерения и пример снимаемого дифракционного пика

Во всех случаях применялось излучение  $\text{CrK}_\alpha$ . В качестве рентгеновского максимума для определения напряжений использовали пик  $\{211\}$  ОЦК-решетки стали (угловая координата  $2\theta_{211}=156^\circ$ ). Диаметр коллиматора составлял 0,5 мм, диаметр пятна, с которого производилась съем информации о состоянии металла – около 0,8 мм. Для исследуемого материала глубина проникновения рентгеновских лучей

составляет 5-10 мкм. Перед проведением измерений с помощью установки Krystall 650 производилось электролитическое травление металла для снятия локальных поверхностных напряжений, вызванных процессами резания и полировки. Глубина травления составила ~ 200 мкм. Общий вид дефекта, процесс измерения и характер снимаемых дифракционных пиков показан на рисунке 1.

Результаты измерений напряжений, перпендикулярных плоскости плены, показаны на рисунке 2. Как видно из представленной на рисунке 2а поверхности, описывающей изменение напряжений, они во всех случаях не превышают 60 % от предела текучести. Эти напряжения не являются критическими для развития дефекта, если не будут приложены дополнительные растягивающие напряжения. Характер дефекта также говорил о том, что развитие пластических деформаций в течение длительного времени практически не происходило: на конце плены не было заметной растущей усталостной трещины. Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что, при условии отсутствия значимого внутреннего давления в трубе, дефект не будет представлять серьезной опасности. В тоже время, при появлении дополнительных изгибных напряжений возможно его перерастание в трещину. Для оценки опасности изменения напряжений в области плены в зазор искусственно вставлялся клин, который раздвигал края металла. Очевидно, что при этом происходило изменение напряженного состояния (рисунок 2б). Как видно из рисунка, уровень напряжений значительно возрос и превысил значения предела текучести. Тем не менее резкого раскрытия плены не произошло, поскольку со стороны окружающего металла наблюдались сжимающие напряжения.

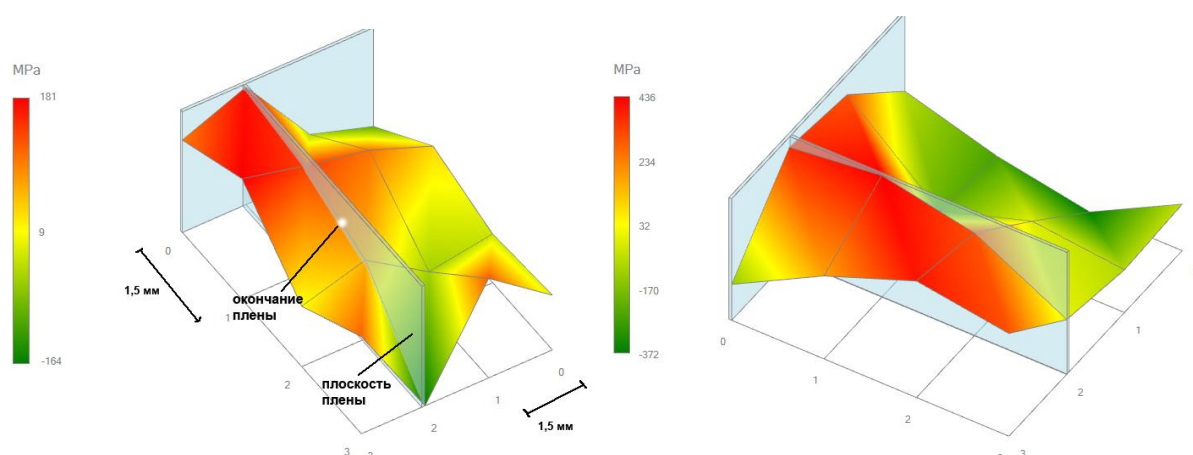


Рисунок 2 – Характер распределения напряжений в области плены:  
а – в свободном состоянии, б – после вставки клина в зазор

В работе также приводятся результаты измерений напряжений в кольцевых и продольных сварных швах труб различного диаметра. Показана эффективность измерения напряжений при принятии обоснованного решения о техническом состоянии газопроводов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Атлас дефектов стали : атлас / Пер. с нем. Е. Я. Капуткина; Под ред. М. Л. Бернштейна. – М. : Металлургия, 1979. – 187 с.
2. ГОСТ 21014-88. Прокат черных металлов. Термины и определения дефектов поверхности Постановление Госстандарта СССР от 16.11.1988.
3. Трофимов В. Н., Карманов В. В., Панин Ю. В., Бачева А. В. Влияние режимов механической обработки стали 09Г2С на формирование остаточных напряжений // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2015. № 2. С. 48–53.
4. Cheng Y., Xu M., Guan R., Liu L. [et al.]. Generation mechanism of insert residual stress while cutting 508III steel // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2017. No. 91. P. 247–2557. DOI:10.1007/s00170-016-9724-8.

## ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРОИДИЗИРОВАННОГО ПОРОШКА $Al_2O_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО АИГ<sup>+3</sup>Nd ЛАЗЕРА

Аршинов К.И., Бобровский В.В., Янусов В.А.  
Институт технической акустики НАН Беларуси  
г. Витебск, Беларусь, E-mail: arshinov.k@yandex.ru

Порошки со сферической формой частиц востребованы во многих технологиях и областях техники [1]. Применяемые методы получения сфероидизированных порошков зависят от требуемого размера частиц и используемого исходного материала [1]. В данной работе представлен метод получения сфероидизированных порошков  $Al_2O_3$  из частиц порошка  $Al_2O_3$  неправильной формы с использованием лазерного излучения.

Технология получения сферического порошка заключалась в обработке импульсным лазерным излучением исходного порошка  $Al_2O_3$ , имеющего частицы неправильной формы размером 5 - 30 мкм. В качестве источника лазерного излучения использовался лазер "Квант-15" с длиной волны  $\lambda = 1.06$  мкм, длительностью импульса  $\tau = 4$  мс, энергией в импульсе  $\sim 7$  Дж. Обработка исходного порошка осуществлялась излучением с плотностью мощности  $\sim 0.2$  МВт/см<sup>2</sup>.

Внешний вид частиц порошков до и после лазерной обработки, а также гистограмма размеров исходного порошка представлены на рис.1. Для построения гистограммы были измерены 130 частиц.

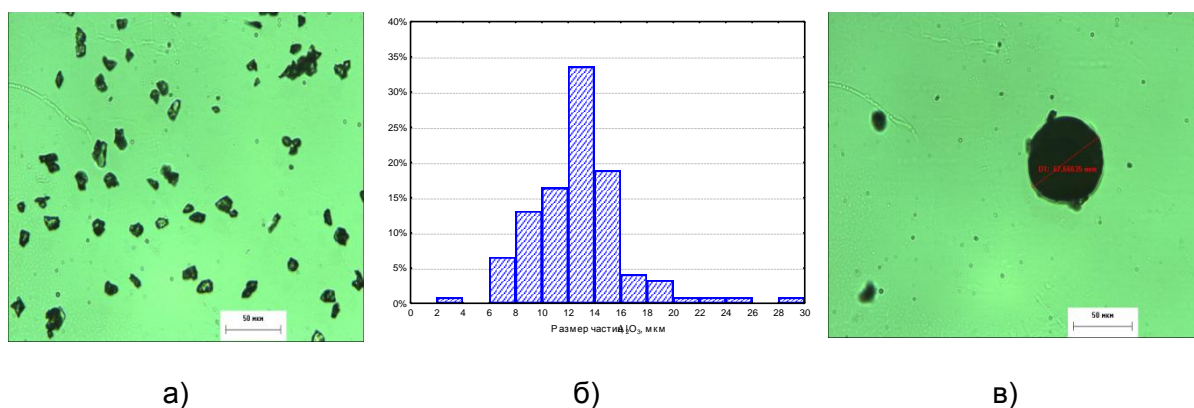


Рисунок 1 – Частицы порошка  $Al_2O_3$ : а) исходного; б) гистограмма размеров исходного порошка; в) полученные после обработки порошка лазерным излучением

Предложенный метод получения сфероидизированного порошка  $Al_2O_3$  позволяет формировать сферические частицы размером 60-70 мкм с вплавленными в поверхность частицами исходного порошка. Образование крупных сферических частиц, по сравнению с размерами частиц исходного порошка, происходит под действием сил поверхностного натяжения расплавленного оксида алюминия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. М.: Металлургия, 1991. - 208 с.

## ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ, ВЫЗВАННОЕ ТОКОМ

Пахомов М.А., Столяров В.В.

ФГБУН «Институт машиноведения им. А.А. Благонравова»,  
г. Москва, Россия

E-mail: pakhomovmish@gmail.com

**Аннотация.** В работе рассмотрено деформационное упрочнение при одновременном увеличении пластичности от одиночных импульсов тока при растяжении в монокристалле алюминия. Такое аномально поведение в монокристалле сравнивается с обычным разупрочнением в поликристаллическом алюминии при одинаковых условиях испытания.

Электропластический эффект (ЭПЭ) - известное явление снижения усилий деформирования и увеличения пластичности в проводящих материалах под действием электрического тока [1]. Данный эффект более ярко наблюдается в монокристаллах и поликристаллах с относительно большим размером зерен, например, в титановых сплавах [2].

В теории ЭПЭ предполагается, что на кривых деформации под действием тока должны наблюдаться такие особенности как снижение предела текучести, скачки напряжения вниз, уменьшение коэффициента деформационного упрочнения и сдвиг локализации пластического течения (шейкообразование) деформации в сторону высоких степеней деформации. В настоящей работе эти особенности сравниваются для моно- и поликристаллического алюминия.

Для исследования использовали пластину с крупными зёрнами (рис.1а) высокочистого алюминия А999 (99.999 %Al), из которой вырезаны плоские образцы с размером рабочей части 0,7 x 3 x 13 мм<sup>3</sup> и технически чистый алюминий АД1 в виде холоднокатаной и хорошо отожжённой при 350 °С проволоки Ø3 x 20 мм. Средний размер зёрен в монокристалле составляет 33 мкм, в поликристалле 20 мкм.

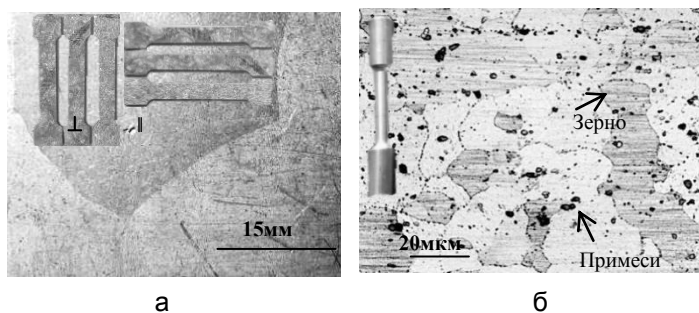


Рисунок 1 - Микроструктура, схема вырезки и форма образцов в зерне монокристалла (а) и поликристалле (б): I; II – направление вырезки монокристаллических образцов

Образцы подвергали растяжению на горизонтальной разрывной машине ИР - 5081/20 при скорости 1,7 мм/мин. Использовали два вида тока: а - одиночные импульсы с амплитудной плотностью тока  $j = 450 \text{ А/мм}^2$  и длительностью  $t = 1000 \text{ мкс}$ , вводимые каждые 20 с; б - многоимпульсный ток плотностью  $j = 190 \text{ А/мм}^2$ , длительностью импульса  $t = 100 \text{ мкс}$ , частотой тока = 1000 Гц, скважностью  $T / t = 10$ . Нагрев, вызванный током контролировали путем измерения температуры прибором Digital Thermometers UT320 Series и хромель-алюмелевой термопарой в центре образца с точностью  $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Схему подвода тока и форму импульсов регистрировали осциллографом АКИМ – 4131/2.

Ниже представлены кривые напряжение-деформация при растяжении без тока, с одиночными импульсами тока и многоимпульсным током, для монокристалла (рис.2) и поликристалла (рис.3) алюминия.

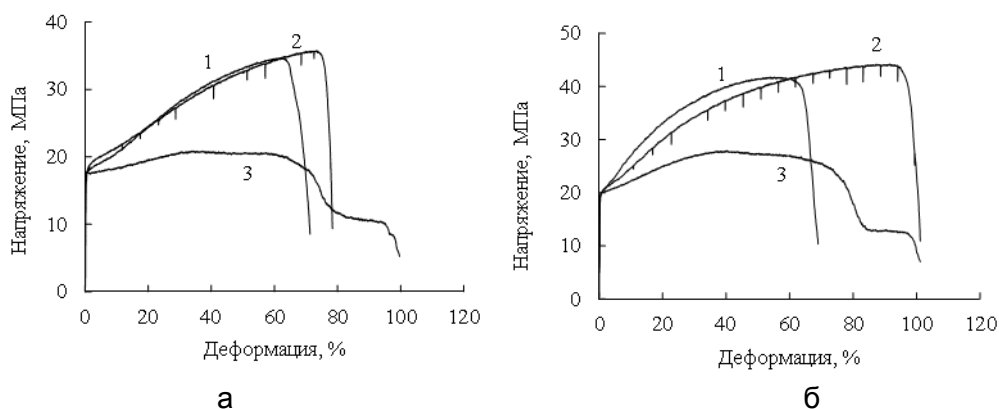


Рисунок 2 - Кривые напряжение-деформация при растяжении монокристаллических образцов, вырезанных в продольном (а) и поперечном (б) направлениях: 1 - без тока; 2 - одиночные импульсы тока,  $j = 450 \text{ A/mm}^2$ ; 3- многоимпульсный ток,  $j = 190 \text{ A/mm}^2$

В монокристалле алюминия (рис.2а) влияние вводимых одиночных импульсов с плотностью  $j = 450 \text{ A/mm}^2$  заключается как в появлении скачков напряжения вниз с амплитудой около 2 МПа, так и в нетипичном сочетании упрочнения и повышения деформации до разрушения (заметном увеличении относительного удлинения на 7 %). Многоимпульсный ток резко снижает напряжение течения и дополнительно увеличивает пластичность (рис. 2, кривая 3).

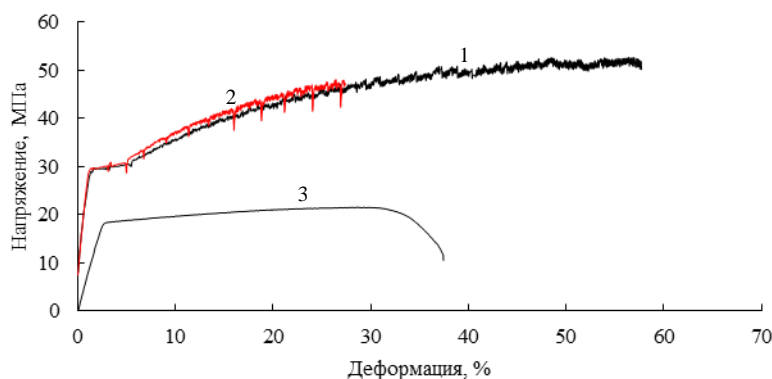


Рисунок 3 - Кривые напряжение-деформация поликристаллических образцов при растяжении: 1-без тока; 2 - одиночные импульсы тока,  $j = 450 \text{ A/mm}^2$ ; 3 - многоимпульсный ток,  $j = 190 \text{ A/mm}^2$

В поликристалле алюминия (рис.3) одиночные импульсы тока с той же плотностью приводят к разупрочнению - снижению предела прочности на 5 МПа, предела текучести на 1 МПа и увеличению относительного удлинения на 31% при амплитуде скачка напряжения около 4 МПа. При многоимпульсном токе скачки отсутствуют, напряжение течения резко снижается, а пластическая деформация осуществляется при минимальном упрочнении. (рис. 3, кривая 4). Для всех кривых наблюдается физический предел текучести и соответствующее ему плато.

В таблице 1 приведены механические свойства поликристалла и монокристалла алюминия в двух направлениях при воздействии разных режимов тока.

Таблица 1 - Механические свойства алюминия

Условия растяжения	Режим тока		Т, °С	Предел прочности, МПа		Предел текучести, МПа		Удлинение, %	
	$j$ , А/мм <sup>2</sup>	$\tau$ , мкс		⊥	∥	⊥	∥	⊥	∥
<b>Монокристалл</b>									
Без тока	-	-	комнат	35	42	18	20	72	70
Одиночные импульсы	450	1000	23	36	44	19	20	79	100
Многоимпульсный ток	190	100	122	21	28	18	20	100	103
<b>Поликристалл</b>									
Без тока	-	-	комнат	53		30		58	
Одиночные импульсы	450	1000	23	48		29		27	
Многоимпульсный ток	190	100	122	21		17		37	

В монокристалле алюминия введение одиночных импульсов тока при растяжении способствует слабому повышению пределов прочности и текучести, а также пластичности до разрушения в образцах обоих направлений. При введении многоимпульсного тока, напротив, резко снижается предел прочности, практически не изменяется предел текучести и повышается пластичность до разрушения независимо от направления вырезки образца.

В поликристалле алюминия перечисленные выше особенности проявляются противоположным образом. Одиночные импульсы тока с той же плотностью приводят к разупрочнению - снижению предела прочности, предела текучести и увеличению относительного удлинения при амплитуде скачка напряжения около 4 МПа.

Таким образом, показано, что одиночные импульсы тока при одинаковых параметрах в монокристалле приводят к упрочнению, а в поликристалле к разупрочнению, что указывает на роль границ зерен и возможную смену дислокационного механизма деформации от переползания в монокристалле к скольжению в поликристалле.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Troitskii O.A. Electromechanical effect in metals / O.A. Troitskii // JETP Letters. - 1969. - №11. - С. 18-22.
2. Столяров В.В. Деформационное поведение титановых сплавов при растяжении с пропуском импульсного тока / В.В. Столяров // ФТВД. - 2010. - Том 20, №4. - С. 126-133.



## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ВЗРЫВОМ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ**

**Нагичева Г.С., Нохрин А.В., Берендеев Н.Н., Мелехин Н.В., Пискунов А.В.,  
Сысоев А.Н., Грязнов М.Ю.**

*ННГУ им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия, nagicheva@mail.ru*

Целью работы являлось моделирование процесса обработки взрывом углеродистой стали методом конечных элементов в программной среде ANSYS Workbench и верифицирование результатов расчетов путем проведения экспериментальных исследований структуры и свойств углеродистой стали У8 в исходном и упрочненном состояниях. Структура стали исследовалась с использованием методики металлографии и растровой электронной микроскопии, для аттестации механических свойств использовались методики измерения микротвердости и макротвердости по Роквеллу.

Цилиндрическая стальная заготовка подвергалась взрывному нагружению, а также динамическому упрочнению с использованием схемы метания плоских пластин с разными скоростями метания. Результаты испытаний сравнивались с результатами исследований структуры стали в состоянии после осадки на различные (малые) степени деформации.

Компьютерное моделирование показало, что процесс деформации при взрывном нагружении протекает неравномерно в продольном и поперечном сечениях цилиндрической заготовки. Значения давления во время взрыва достигают нескольких гигапаскалей, что приводит к небольшому упрочнению стальной заготовки в отдельных зонах. Построены карты распределения давлений и температур в различных сечениях стальной заготовки. Для проведения исследований выбраны участки цилиндрической заготовки с максимальной расчетной величиной упрочнения.

Металлографические исследования показали, что сталь У8А в исходном состоянии имеет перлитную микроструктуру, преимущественно пластинчатого характера. В структуре стали присутствуют зоны сфероидизированного перлита, что приводит к неоднородному распределению и снижению микротвердости в этих участках. Показано, что обработка взрывом не приводит к заметному общему повышению макротвердости и к значительному повышению микротвердости в областях пластинчатого (до ~2800 МПа) и сфероидизированного перлита (до ~2300 МПа).

Установлено, что процесс низкотемпературного отжига приводит к повышению твердости стали, обработанной ударом (метанием плоских пластин и квазистатической осадкой). С увеличением степени деформации повышается степень упрочнения при отжиге. Это, по нашему мнению, обусловлено реализацией эффекта деформационного старения, связанного с образованием атмосфер Коттрелла из атомов углерода вокруг решеточных дислокаций (рис. 1).



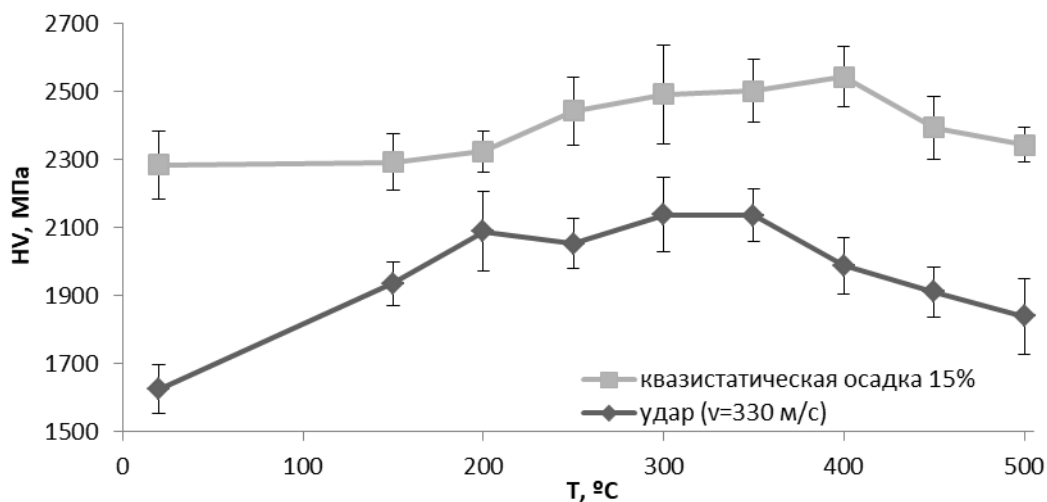


Рисунок 1 - Зависимость твердости образцов стали У8 от температуры отжига

Показано, что в случае взрывной нагрузки масштаб приращения твердости небольшой, что, по нашему мнению, обусловлено малостью степени деформации стальной заготовки в случае взрывного нагружения (результаты измерения размеров образцов показали, что диаметр заготовки после взрывной обработки изменяется на 1-2%).

Гипотеза о перераспределении атомов углерода в процессе взрывной обработки и последующего старения подтверждена с использованием методики исследования внутреннего трения.

**Работа выполнена при поддержке проекта №075-03-2020-191/5 Минобрнауки России.**

## **ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАГНИТОМЯГКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАШИН**

**Патоцкий Д.А., Янкевич С.Н., Хроль И.Н., Подорожня И.В.**

*ОАО «Приборостроительный завод Оптрон»,  
г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: com@optron.by*

Развитие новых технологий делает электрические машины доступными для широкого круга потребителей, а также принимаются меры по улучшению их обслуживания и продлению срока эксплуатации. Использовать подобные механизмы удобно в бытовых и промышленных масштабах, поскольку каждый из видов машин обладает широким функционалом.

В настоящее время для переоснащения отечественной промышленности возникает необходимость осуществлять автоматизацию производства на основе широкого внедрения современного электропривода переменного тока. Наряду с асинхронными электродвигателями, традиционно составляющими основу указанного электропривода, синхронные двигатели в нем получают все более широкое применение, в частности в области тяговой и прецизионной электромеханики. В связи с этим возникает необходимость разработки новых, более быстрых и эффективных механизмов прототипирования вновь разрабатываемых образцов электроприводов, а в частности их электромагнитных схем, что невозможно осуществить без применения новых материалов и технологий аддитивного производства и 3D моделирования.

Целью данной работы является прикладная разработка статора с применением композиционных полимерных материалов.

В рамках поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- выбор базовой модели электродвигателя;
- подбор и подготовка сырья, добавок;
- разработка технологии изготовления, оборудования и оснастки;
- изготовление опытного образца статора методом аддитивного производства.

Для проведения испытаний было решено взять за базовую модель синхронный вентильный электродвигатель ДБУ-600 производства ОАО «Приборостроительный завод Оптрон». Данный двигатель выполнен в форм-факторе мотор-колеса, что упрощает намотку опытного образца; имеет малые габаритные размеры и мощность порядка 600 Вт (рисунок 1) [1].

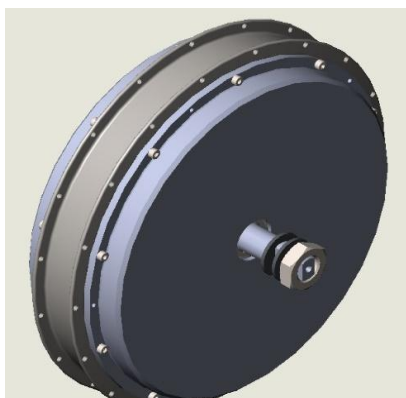


Рисунок 1 - Общий вид мотор-колеса ДБУ-600

Лабораторная установка для получения композиционного полимерного материала включает в себя (рисунок 2):

- обогреваемый цилиндр, шнек и формующую головку;
- бункер для подачи сырья, объемом 3 л;
- систему нагрева для поддержания заданной температуры в процессе работы;
- систему охлаждения получаемой полимерной проволоки и ее протяжки.

Для проведения исследований использовались следующие компоненты:

- ABS пластик LG chem натуральный гранулированный, PLA пластик Bestfilament натуральный гранулированный;
- наполнитель – порошок химически чистого железа 100-200 мкм в количестве 20-70% от общей массы;
- модифицирующие добавки: антиоксидант IRGANOX 1010, уменьшающий интенсивность процессов деструкции и сшивания, и лубрикант BAEROLUB - смазывающий материал, улучшающий текучесть рабочей смеси и способствующий повышению производительности экструдера, в количестве 5% от общей массы.

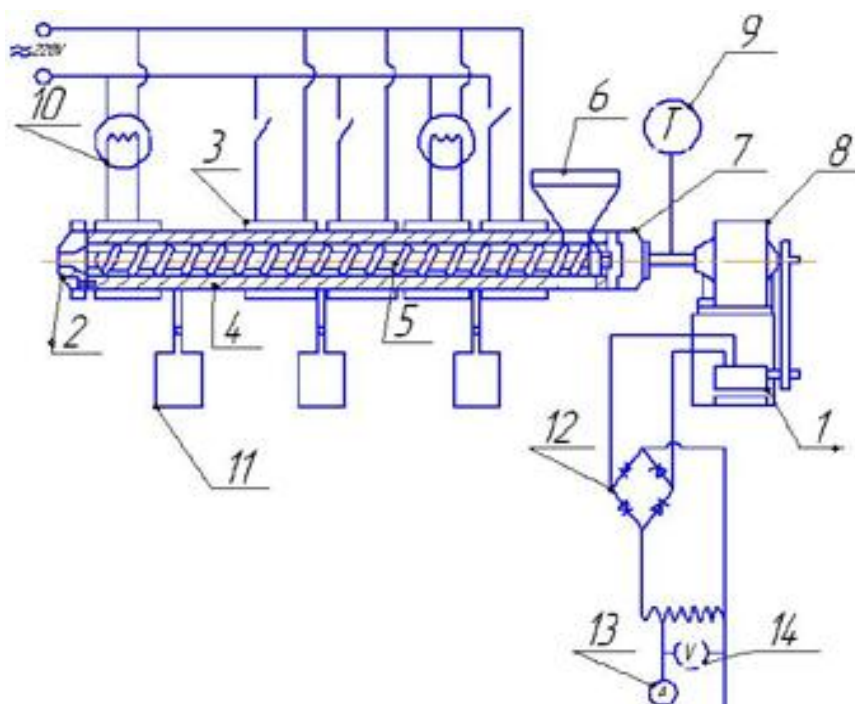


Рисунок 2 - Схема лабораторной установки одношнекового горизонтального экструдера полимеров: 1 - двигатель; 2 - экструзионная головка; 3- нагреватель корпуса; 4 - корпус; 5 - шнек; 6 - загрузочное устройство; 7 - упорный подшипник; 8- редуктор; 9 - тахометр; 10 - регулятор напряжения; 11 - мультиметр для измерения температуры; 12 - выпрямитель; 13 - амперметр; 14 – вольтметр

На первом этапе проводилась подготовка металлического наполнителя, заключающаяся в его смешении с гранулированным пластиком и сушке полученной смеси до влажности менее 1%. Затем цилиндр нагревают до заданной температуры и приводят в движение шнек. Продвижение материала осуществляется вследствие разности значений силы трения ДПК о внутреннюю поверхность корпуса цилиндра и о поверхность шнека. Продвигаясь дальше, происходит подплавление смеси, примыкающей к поверхности цилиндра. Расплав постепенно накапливается и воздействует на убывающую по ширине фильеру. Поскольку глубина нарезки шнека уменьшается по мере продвижения материала, то возникающее давление заставляет пробку плотно прижиматься к горячей стенке цилиндра, где и происходит плавление полимера.

Максимальная возможная для последующей экструзии добавка порошка химически чистого железа составила порядка 30%. При превышении данного порога экструзия затруднялась, сопло забивалось [1].

Индукция при магнитном насыщении около образцов с 30% наполнением составила 0,15 Тл, относительная (к воздуху) магнитная проницаемость - от 5-8 независимо от частоты до 1 МГц, магнитная проницаемость - от  $62E^{-7}$  до  $100E^{-7}$  Гн / м независимо от частоты до 1 МГц. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения подобных решений для прототипирования магнитных систем и получения действующих макетов устройств.

Для увеличения плотности металлического порошка и, как следствие, магнитной проницаемости, была предпринята попытка изготовления статора электродвигателя методом литья с последующим вакуумированием, для этого была изготовлена составная форма из винипласта, в качестве разделителя использована восковая разделительная смазка ВС-М, наполнителем выбрана двухкомпонентная эпоксидная смола DER-330 (аналог ЭД-22) наполнитель – порошок химически чистого железа 100-200 мкм в количестве 70-90% от общей массы [1].

Механические характеристики полученного образца: кольцо 25x10x6; вес 11,75 г; объем 2,47 см<sup>3</sup>; плотность 4,75 г/см<sup>3</sup>. На основе полученного состава магнитопласта был изготовлен опытный образец статора электроскутера (рисунок 3) [1].



Рисунок 3 - Опытный образец статора (а), полученный методом аддитивного производства, и опытный образец статора электроскутера (б)

По результатам испытаний можно сделать вывод о том, что у композиционных полимерных материалов и имеется ряд преимуществ, в частности: простота и скорость процесса изготовления от 3D модели до конечного изделия, отсутствие необходимости широкого парка энергоемкого оборудования и, как следствие, относительная дешевизна, высокая удельная прочность, высокая жёсткость, высокая усталостная прочность. Совокупность полученных данных о характеристиках материала и их сопоставление с требованиями для синхронных машин дает возможность сделать вывод о возможности использования предложенных материалов при разработке последних. В частности, при испытании новых магнитных систем, прототипировании действующих макетных образцов и т.д.

#### Список использованных источников

1. Исследование и разработка статоров тяговых синхронных электрических машин для привода электротранспорта: отчёт о НИР (заключ.) / ОАО «Приборостроительный завод Оптрон»; рук. Д.А. Патоцкий. – Минск, 2020. – 118 с. – № ГР 20192849.

## ДВИЖЕНИЕ УЕДИНЕННОЙ КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ И МАЛОУГЛОВЫХ СИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НАКЛОНА В ЧИСТЫХ ГЦК МЕТАЛЛАХ И Al-CU СПЛАВАХ

<sup>1</sup>Фомин Е.В., <sup>1,2</sup>Майер А.Е., <sup>1,2</sup>Красников В.С.

<sup>1</sup>Челябинский Государственный Университет, Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Южно-Уральский Государственный Университет, Челябинск, Россия  
fomin33312@gmail.com

Теоретическое исследование внутренних механизмов деформации металлов и сплавов при различных нагружениях позволяет в дальнейшем разрабатывать модели вещества, которые можно применять для моделирования конструкционных изделий [1]. В данной работе рассматривается движение уединенной краевой дислокации и малоугловых границ зерен (ГЗ) наклона как совокупности краевых дислокаций в чистых ГЦК металлах, твердом растворе атомов меди в алюминиевом кристалле и перспективном Al-Cu сплаве упрочненного наноразмерными кластерами меди [2].

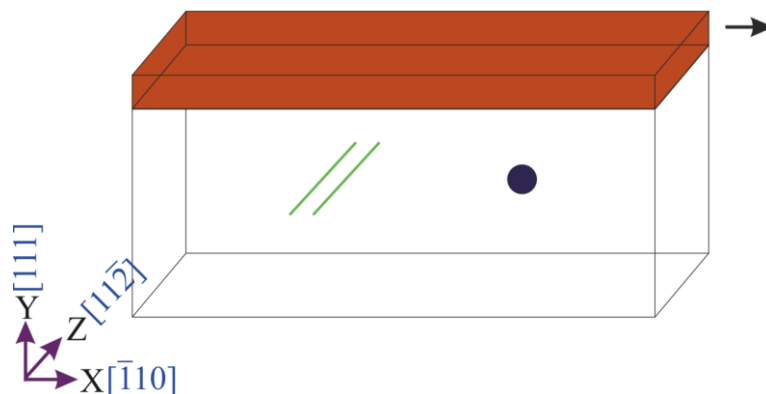


Рисунок 1 - Постановка МД моделирования сдвига кристалла алюминия с наноразмерным кластером меди и краевой дислокацией: синий круг – медный кластер; зеленые линии – растянутая дислокация с общим вектором Бюргера полной дислокации; красная зона – область кристалла, атомам которой придается постоянная скорость по оси X.

Изучение движения дислокаций и ГЗ на атомном уровне реализуется с помощью метода молекулярной динамики (МД) в пакете LAMMPS [3] где межатомное взаимодействие описывается потенциалами EAM [4-6] для чистых металлов и ADP [7] для Al-Cu систем. Пример моделируемой МД системы для сплава с наноразмерным медным включением приведен на рисунке 1.

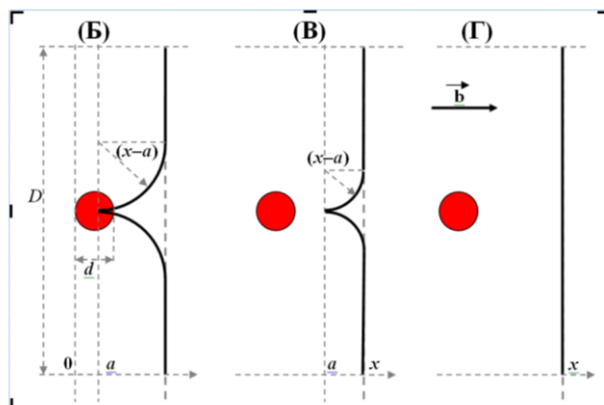


Рисунок 2 - Основные этапы движения краевой дислокации в модели перерезаемого включения: (Б) – перерезание включения и запаздывание радиальных сегментов дислокации от прямолинейных; (В) – отрыв дислокации от кластера; (Г) – движение прямолинейной дислокации в кристалле после взаимодействия

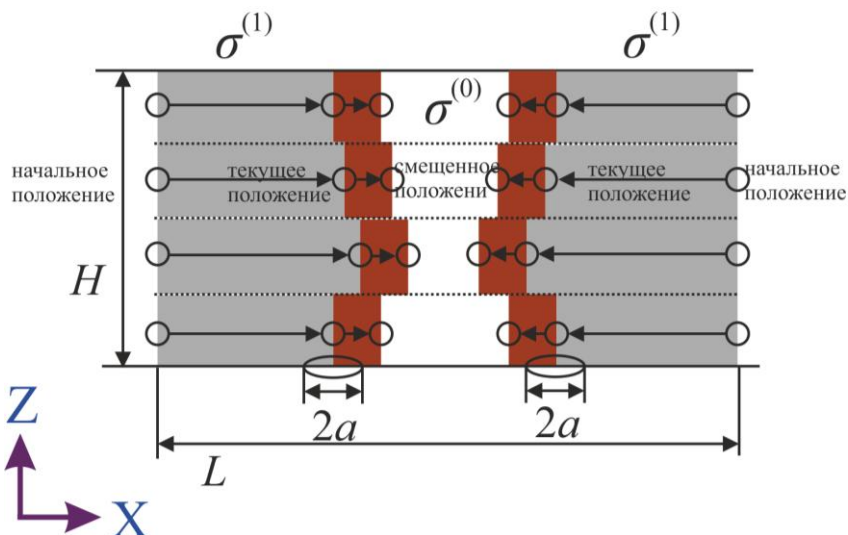


Рисунок 3 - Движение малоугловых ГЗ наклона под действием сдвига в континуальной модели с учетом распределения локальных напряжений в кристалле и пластических деформаций вокруг зернограничных дислокаций

На основе полученных данных и закономерностях движения уединенной дислокации и малоугловой ГЗ в МД симуляциях предложены континуальные модели (рисунок 2 – модель движения дислокации с перерезаемым включением; рисунок 3 – модель движения стенки дислокаций). Движение каждой дислокации происходит с учетом распределения локальных напряжений в кристалле [8]. Также, модель движения дислокации с медным включением использована в схеме двумерной дискретной дислокационной динамики и проведено сравнение с экспериментальными данными [2].

**Работа поддержана Минобрнауки РФ (гос. задание № 075-00250-20-03) в части движения границ зерен и грантом РФФИ, проект № 18-71-10038 в части разработки моделей взаимодействия дислокации с включениями.**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. David, L. M. A perspective on trends in multiscale plasticity // Int. J. Plast. 2010. V. 26. P. 1280–1309.
2. Sun, W., Zhu, Y., Marceau, R., Wang, L., Zhang, Q., Gao, X., Hutchinson, C. Precipitation strengthening of aluminum alloys by room-temperature cyclic plasticity // Science 2019. V. 363. P. 972–975.
3. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1–19.
4. Mishin, Y., Farkas, D., Mehl, M.J., Papaconstantopoulos, D.A. Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations // Phys. Rev. B 1999. V. 59. P. 3393.
5. Mishin, Y., Mehl, M.J., Papaconstantopoulos, D.A., Voter, A.F., Kress, J.D. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // Phys. Rev. B 2001. V. 63. P. 224106.
6. Mishin, Y., Mehl, M.J., Papaconstantopoulos, D.A. Phase stability in the Fe–Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations // Acta Mater. 2005. V. 53. Iss. 15. P. 4029-4041.
7. Apostol F., Mishin, Y. Interatomic potential for the Al-Cu system // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 054116.
8. Krasnikov, V.S., Mayer, A.E. Influence of local stresses on motion of edge dislocation in aluminum // Int. J. Plast. 2018. V. 101. P. 170-187.



## ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА И ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

Каримов С.К.

Худжандский научный центр НАНТ, Худжанд

E-mail: Sorbon\_25@mail.ru,

Усовершенствование методов изучения и экспериментальное исследование динамических свойств жидкокристаллических веществ и композитов на их основе при различных дестабилизирующих факторах представляет собой одну из нерешённых проблем физики конденсированного состояния. Ясно, что ориентационная упорядоченность нематических жидких кристаллов (НЖК) в сочетании с высокой молекулярной подвижностью определяет их необычные анизотропные физические свойства, а также их применения в технике [1]. Развитие физики ЖК и композитов на их основе [1, 2] будет определяться интенсивностью изучения их структуры и свойств. В этом аспекте значительную информацию о структуре и свойстве ЖК вещества дает изучение его диэлектрических свойств в зависимости от частоты поля и температуры. Поэтому в данной работе исследуются диэлектрические свойства капсулированных полимером жидкокристаллических (КПЖК) пленок.

Для изготовления композитных пленок нами были использованы ЖК 4-н-гептил-4'-цианобифенил (7СВ), находящейся в нематической фазе в диапазоне температур 25-42°C. Полимерным связующим материалом служил поливинилбутираль (ПВБ). Данный полимер обеспечивает тангенциальное сцепление с молекулами производных алкилцианобифенилов. Исследуемый объект 7СВ диспергировали в полимерной матрице по растворной технологии [3] с применением общего растворителя – этанола. Была изготовлена серия образцов с содержанием НЖК 7 СВ варьируемыми в пределах 25-30 % по весу с компонентом ПВБ, соответственно. Подготовленную смесь наносили на поверхности стеклянной подложки и в режиме термостатирования испарили растворитель с поддержкой постоянной температуры с точностью ~ 0,3°C.

Диэлектрические измерения проводили при постоянной частоте 1 кГц на специально сконструированной ячейке при помощи моста переменного тока Р-5079. В экспериментах ячейка с исследуемым образцом подключалась по четырехзажимной схеме, исключающей влияния соединительных проводов на результаты измерения. Исследовались температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла его диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ).

Эксперименты показали, что значения  $\text{tg}\delta$  для всех исследованных образцов не превышали величины 0,001, и они почти не изменялись. Поэтому основное внимание в дальнейшем было сосредоточено температурным измерениям и анализу изменения величины  $\epsilon$ , которые отражают поведение действительной компоненты комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых образцов. Следует отметить, что направление поляризации высокочастотного электрического поля в исследуемых нами образцах совпадает с направлением директора молекул нематика. Поэтому при ориентации директора молекул ЖК вдоль матрицы емкость измеряемого образца будет максимальная, а при ортогональном расположении директора – минимальная.

На рис.1. приведен температурные зависимости диэлектрической проницаемости КПЖК плёнок на основе ПВБ+7СВ. Видно, что для полимерных пленок с концентрацией капель НЖК 7СВ в объеме 25 и 30% (кривые 1 и 2) наблюдается быстрое увеличение  $\epsilon$  в электрическом поле с ростом температуры, который, вероятно обусловлен переориентацией осей молекул ЖК вдоль напряженности электрического

поля. Наблюдаемый эффект переориентации молекул ЖК с увеличением температуры аналогичен переходом Фредерикса, характерным для таких систем в электрических или магнитных полях.

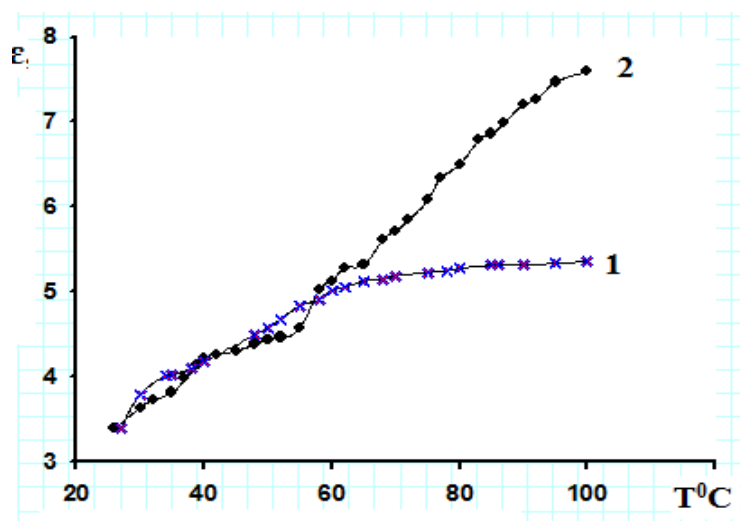


Рисунок 1 - Температурная зависимость диэлектрической проницаемости КПЖК пленок для состава композита ПВБ+7СВ с 25% (1) и, 30% (2) содержанием НЖК

Вероятно, что для образцов, содержащих 25 и 30 % НЖК 7СВ, объем молекул ЖК, находящийся в приповерхностном слое пленки, увеличивается по отношению к тем каплям ЖК, находящимся в объеме пленки. В результате почти пропорционально увеличивается доля энергии, обуславливающей закрепление молекул на поверхностных слоях. Поэтому в образцах с концентрациями 25 и 30% ЖК 7СВ процесс переориентации молекул начинается при температуре 26<sup>0</sup>С, т.е. вблизи температуры фазового перехода ЖК в нематическую фазу. Следовательно, из температурных измерений величины диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) полимерных пленок ПВБ, содержащие капли НЖК 7СВ, видно, что характер молекулярного упорядочения зависит не только от размеров и формы микрополости, но и от молекулярной структуры исследуемого ЖК. Установлено, что мезофазы ЖК из серии алкилцианобифенилов упорядочивается преимущественно гомеотропно. Вполне возможно, что возникающие при этом планарные или радиальные ориентации поля директора обусловлены электростатическим или молекулярным механизмом взаимодействия концевых фрагментов молекул ЖК с макромолекулами ПВБ на границе раздела. Гомеотропному типу упорядочения молекул способствуют также и взаимодействия достаточно длинных алкильных цепей. Выявленные в данной работе процессы переориентации молекул жидких кристаллов 7СВ в связующей полимерной матрице ПВБ связаны с конкуренцией молекулярных и электростатических взаимодействий алкильных цепей и дипольных моментов на границе раздела двух сред.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рахматуллина Р.Г., Горелов В.С., Тимофеев В.А., Аминова А.Ф., Фаттахова А.М., Абдрахманова Л.К., Частотные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь некоторых нематических жидких кристаллов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2014. №3 – с 208-222
2. Гребенкин, М.Ф. Жидкокристаллические материалы // М.: Химия, 1989. – 287 с.
3. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. – Новосибирск, Наука. 1994. – 214 с.



**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ Cu НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА Al-Cu-Zr****Садыков Д.И.<sup>1</sup>, Орлова Т.С.<sup>2</sup>, Еникеев Н.А.<sup>3</sup>, Мурашкин М.Ю.<sup>3</sup>**<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия*<sup>2</sup>*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*<sup>3</sup>*Уфимский государственный авиационный технический университет, Институт физики перспективных материалов, Уфа, Россия  
Dinislames@mail.ru*

Электропроводящие алюминиевые сплавы, широко распространены в различных отраслях промышленности благодаря хорошему сочетанию таких физических свойств как: высокая электропроводность, легкость, коррозионная стойкость. Главной проблемой данного типа сплавов является их невысокая прочность. В последнее время, помимо классического легирования, особую популярность приобрел способ повышения прочности проводниковых алюминиевых сплавов за счет их структурирование методами интенсивной пластической деформации (ИПД). В ранее проведенных работах [1-3], было показано, что легирование медью и ИПД структурирование способствует значительному увеличению прочности, однако остается нерешенным вопрос термостабильности физических свойств подобных систем. Для обеспечения термостабильности физико-механических свойств алюминия проводится легирование малыми концентрациями 0.1-0.4 wt.% Zr [4].

В настоящей работе проведено исследование влияния интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) при комнатной температуре на микроструктуру и физико-механические свойства сплава Al-1.47Cu-0.34Zr (wt.%). Показано, что ИПДК структурирование приводит к значительному повышению прочностных характеристик при сохранении приемлемого уровня пластичности и электропроводности. Обнаружено влияние дополнительных, не типичных для крупнозернистого (КЗ) состояния механизмов упрочнения, связанных с наличием меди в ультрамелкозернистом (УМЗ) сплаве.

С целью формирования равновесной структуры исходные образцы сплава, были подвергнуты искусственному старению, при температуре 375 °C в течение 140 часов. Данное состояние обозначено как Al-Cu-Zr\_AG (aging - старение). После этого была сформирована УМЗ структура путем обработки ИПДК под давлением  $P = 6$  GPa на  $n = 10$  оборотов. Данное состояние обозначено как Al-Cu-Zr\_HPT. Микроструктура образцов изучалась методами рентгеноструктурного анализа (РСА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с проведением *in situ* энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Исследование механических свойств осуществлялось методом измерения микротвёрдости по Виккерсу и испытаниями на одноосное растяжение со скоростью  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Удельная электропроводность измерялась вихретоковым методом с точностью  $\pm 2\%$ . Все испытания проводились при комнатной температуре.

Результаты проведенных микроструктурных исследований приведены в таблице 1. В результате искусственного старения (Al-Cu-Zr\_AG) размер зерна составил  $d_g \sim 631 \text{ nm}$ , произошло выделение большого количества наноразмерных преципитатов  $\text{Al}_3\text{Zr}$  фазы (рис. 1), расположенных как на границах зерен (ГЗ) со средним размером  $d_{pt} \sim 34 \text{ nm}$ , так и внутри зерен ( $d_{pt} \sim 9 \text{ nm}$ ). Принадлежность этих преципитатов к  $\text{Al}_3\text{Zr}$  фазе подтверждена картиной микродифракции (рис. 1b). После ИПДК обработки средний размер зерна уменьшился в  $\sim 2$  раза ( $d_g \sim 285 \text{ nm}$ ). Количество частиц циркониевой фазы также уменьшилось, что свидетельствует о том, что произошло деформационно-индуцированное растворение вторичных фаз. Средний размер частиц  $\text{Al}_3\text{Zr}$  фазы после ИПДК составил  $\sim 17 \text{ nm}$ . После ИПДК-обработки на ГЗ были обнаружены отдельные включения Cu-содержащих частиц с размерами

~ 20-40 nm (рис. 2), в то время как остальные атомы Cu и Zr, согласно ЭДРС исследованиям, равномерно распределились по зернам.

Таблица 1 - Результаты микроструктурных исследований по данным РСА и ПЭМ.  $d_g$  – средний размер зерна,  $a$  – параметр решетки,  $D_{XRD}$  – средний размер областей когерентного рассеяния,  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  - уровень микроискажений кристаллической решетки,  $L_{dis}$  - плотность дислокаций.

Материал (состояние)	$d_g$ , nm	$a$ , Å	$D_{XRD}$ , nm	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ , %	$L_{dis} \times 10^{13}$ , $m^{-2}$
Al-Cu-Zr (AG)	630±90	4.0497±0.0001	588±13	0.020±0.0003	0.4
Al-Cu-Zr (НРТ)	285±23	4.0504±0.0001	205±1	0.044±0.002	2.6

На рис.3 приведены деформационные кривые для сплава Al-Cu-Zr во всех исследованных состояниях. ИПДК-структурирование привело к значительному повышению предела прочности ( $\sigma_{UTS}$ ) в 2.7 раза, предела текучести ( $\sigma_{0.2}$ ) в 2.5 раза. Однако пластичность ( $\delta$ ) уменьшилась значительно: с 17% до 5%. Удельная электропроводность ( $\omega$ ) уменьшилась на 8.7 % IACS (54.8 → 46.1 % IACS). На основании анализа микроструктурных данных были проведены расчеты вкладов в упрочнения в соответствии с формулой [5]:

$$\sigma_{0.2}^{th} = \sigma_0 + \sigma_{ss} + \sigma_{dis} + \sigma_{GB} + \sigma_{pt}, \quad (1)$$

где  $\sigma_0 = 10$  МПа - напряжение Пайерлса–Набарро кристаллической решетки Al,  $\sigma_{GB}$  - зернограничное упрочнение,  $\sigma_{dis}$  - дислокационное упрочнение,  $\sigma_{pt}$  - упрочнение частицами вторичной фазы и  $\sigma_{ss}$  - твердорастворное упрочнение. Вклады рассчитывались аналогично [6]. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

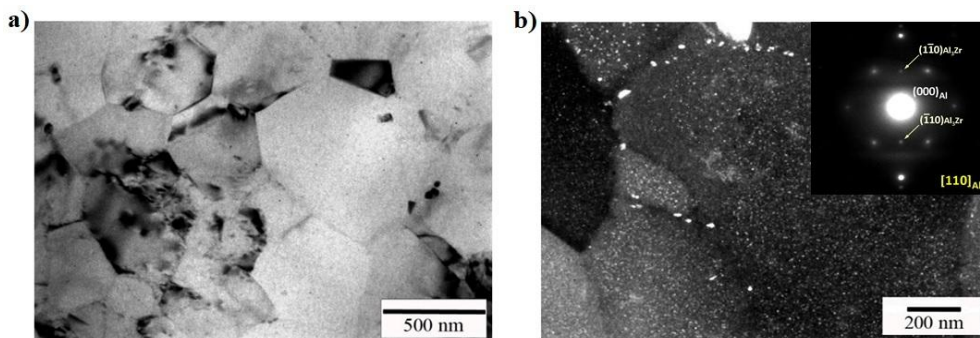


Рисунок 1 - ПЭМ изображения микроструктуры сплава Al-Cu-Zr в состоянии AG, в светлопольном (а) и темнопольном (б) режимах с картиной микродифракции

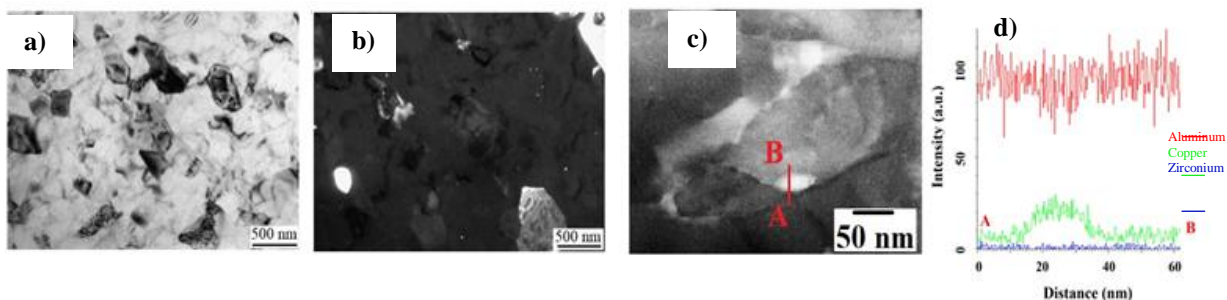
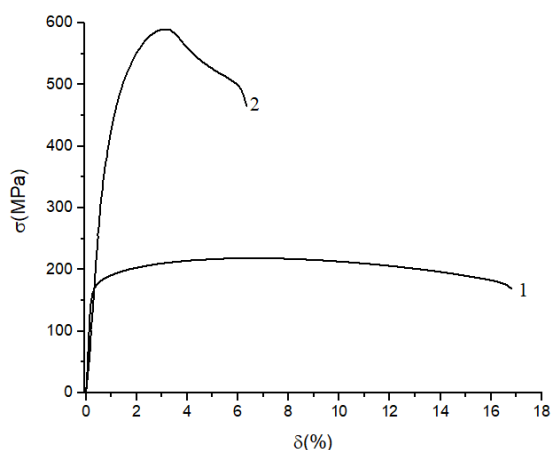


Рисунок 2 - ПЭМ изображения сплава Al-Cu-Zr в состоянии НРТ в светлопольном (а, с) и темнопольном (б) режимах, d – построение линейного профиля концентрации элементов через частицу на границе вдоль линии АВ на изображении (с)

Таблица 2 - Оценки вкладов различных механизмов упрочнения в прочность сплава Al-Cu-Zr в состоянии НРТ в сравнении с экспериментальным значением предела текучести.

Материал и его состояние	$\sigma_0$ , МПа	$\sigma_{GB}$ , МПа	$\sigma_{dis}$ , МПа	$\sigma_{SS}$ , МПа	$\sigma_{Or}$ , МПа	$\sigma_{0.2}^{th}$ , МПа	$\sigma_{0.2}^{exp}$ , МПа
Al-1.47Cu-0.34Zr (НРТ)	10.0	131.0	38.3	< 64.4	55.0-57.5	299-301	430

Исходя из данных расчетов вкладов в упрочнение, можно сделать вывод, что столь значительный рост прочностных характеристик невозможно объяснить только действием типичных механизмов упрочнения. Разница между расчётным значением предела текучести ( $\sigma_{0.2}^{th}$ ) и экспериментальным ( $\sigma_{0.2}^{exp}$ ) составила ~ 130 МПа. Наиболее вероятно, что такое колоссальное дополнительное упрочнение вызвано легированием Cu, сегрегирующей на границах зерен в результате ИПДК, так как известно, что в Al- Cu системах интенсивная пластическая деформация приводит к сегрегации меди на ГЗ [7].



вероятно, что такое колоссальное дополнительное упрочнение вызвано легированием Cu, сегрегирующей на границах зерен в результате ИПДК, так как известно, что в Al- Cu системах интенсивная пластическая деформация приводит к сегрегации меди на ГЗ [7].

Рисунок 3 - Диаграммы напряжение-деформация образцов сплава Al-Cu-Zr в различных состояниях: 1 - AG, 2 – НРТ

**Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00474).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Mavlyutov, T. S. Orlova, E. K. Yapparova. Techn. Phys. Lett. 46, 9, 916 (2020).
2. V.D. Sitdikov, M. Yu Murashkin, R.Z. Valiev. J. Alloys Compd. 735, 1792 (2018).
3. W. Huang et al. Mater. Sci. Eng.: A 546, 26 (2012).
4. N.A. Belov et al. J. Mater. Sci. 41, 18, 5890 (2006).
5. N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen. Acta Mater. 57, 4198 (2009).
6. T. S. Orlova et al. J Alloys and Compd. 784, 41 (2019).
7. Y. Nasedkina et al. J Alloys and Compd. 710, 736 (2017).

## ЭМПИРИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ИХ АЛЛОТРОПАХ

Прокофьев С.И.

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия  
prokof@issp.ac.ru

Зернограничное (ЗГ) поверхностное натяжение определяет энергетику различных процессов на границах зерен (ГЗ), и, следовательно, их кинетику [1-3]. Кроме того, с уменьшением размера зерен вклад энергии ГЗ в запасенную энергию материалов становится определяющим. Однако, из-за экспериментальных трудностей ЗГ поверхностное натяжение определено только для небольшого числа материалов с не очень высокой точностью [3]. В этой ситуации весьма полезны его эмпирические и/или полуэмпирические оценки.

Поведение кинетических характеристик ГЗ при высоких гомологических температурах показывает, что модель ГЗ с жидкоподобной структурой является хорошим приближением при рассмотрении большеугловых ГЗ в поликристаллах [1-4]. На этом основании была предложена модель жидкоподобной ГЗ, которую можно рассматривать как слой переохлажденного расплава внутри твердой матрицы [1-4]. Ее поверхностное натяжение записывается как

$$\gamma_{ГЗ}(T) = 2\gamma_{ГЖ}(T) + \Delta\gamma(T), \quad (1)$$

где  $\gamma_{ГЖ}$  – поверхностное натяжение межфазной границы между твердым металлом и его переохлажденным расплавом,  $T$  – абсолютная температура, а  $\Delta\gamma$  – свободная энергия расплава, приходящаяся на единицу площади ГЗ.

В рамках этой модели ГЗ в работах [5, 6] показано, что температурную зависимость ЗГ поверхностного натяжения  $\gamma_{ГЗ}(T)$  в моноатомных веществах можно представить в «универсальном» безразмерном виде. При этом, зависимость  $\gamma_{ГЗ}(T)$  определяется только температурой плавления (в Кельвинах) и молярным объемом вещества в твердом состоянии при температуре плавления. Кроме того, в работе [6] показано, что в группе металлов и группе полуметаллов соответствуют две разные зависимости  $\gamma_{ГЗ}(T)$ .

Позднее, в работе [7] был предложен метод, позволяющий использовать соотношения, полученные в [6], для оценки поверхностного натяжения большеугловых границ зерен в аллотропических фазах, которые не испытывают плавления, поскольку отделены от жидкой фазы более высокотемпературными модификациями. При оценке  $\gamma_{ГЗ}(T)$  в аллотропических фазах не испытывающих плавления, в уравнениях вместо температуры плавления вещества и его молярного объема в твердом состоянии при температуре плавления использовались температура метастабильного плавления рассматриваемой аллотропической фазы и величина ее молярного объема ( $\Omega_T^{пт}$ ) при этой температуре. Температура метастабильного плавления определялась с помощью термодинамических данных для чистых элементов, приведенных в [8]. Величины молярного объема этих фаз при температуре метастабильного плавления оценивались на основе опубликованных температурных зависимостей их молярного объема (например, [9]) или плотности (например, [10]) экстраполяцией этих зависимостей к температуре метастабильного плавления данной аллотропической фазы. Во втором случае величины  $\Omega_T^{пт}$  определялись из плотности аллотропической модификации в при температуре ее метастабильного плавления ( $\rho_T^{пт}$ ) с помощью соотношения  $\Omega_T^{пт} = M/\rho_T^{пт}$ , где  $M$  – масса грамм-атома элемента.

В среднем, согласие между экспериментальными данными и полученными в работах [6, 7] эмпирическими оценками можно считать удовлетворительным, учитывая,

что на экспериментальные величины  $\gamma_{гз}$  сильно влияет сегрегация примесей, т.о. измеренные величины  $\gamma_{гз}$  сильно зависят от чистоты исследуемых материалов, а также от адсорбции поверхностно-активных газов атмосферы отжига. Предложенные в работах [6, 7] эмпирические соотношения могут быть полезны для количественной оценки усредненного поверхностного натяжения высокоугловых границ зерен в элементах и их аллотропических модификациях при не слишком низкой (выше 0.6) гомологичной температуре. Оцененные ошибки определения параметров уравнений указывают, что ожидаемая точность эмпирических оценок поверхностного натяжения сопоставима с точностью их экспериментального определения.

Следует отметить, что в работах [6, 7] представлены таблицы, содержащие параметры эмпирических температурных зависимостей поверхностного натяжения высокоугловых границ зерен многих элементов и их аллотропических модификаций.

***Данная работа проведена в рамках госзадания ИФТТ РАН.***

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мак-Лин Д. Границы зерен в металлах. Металлургиздат, 1960.
2. Murr L.E. Interfacial phenomena in metals and alloys. Addison-Wesley, 1975.
3. Gottstein G., Shvindlerman L.S. Grain boundary migration in metals: thermodynamics, kinetics, applications, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton, 2010.
4. Bolling G.F. // Acta Metall. 1968, 16, 1147.
5. Прокофьев С.И. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2016, 80, 796.
6. Prokofjev S.I. // J. Mater. Sci. 2017, 52, 4265.
7. Prokofjev S.I. // J. Mater. Sci. 2019, 54, 14554.
8. Dinsdale A.T. // CALPHAD 1991, 15, 317.
9. Хайрулин Р.А. Плотность, тепловое расширение и фазовые превращения жидких металлов, сплавов и соединений редкоземельных элементов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск: ИТФ, 2003, 283 с.
10. Lu X., Selleby M., Sundman B. // CALPHAD 2005, 29, 68.

## РЕЗИСТИВНЫЕ ПЛЕНКИ СИСТЕМЫ Si-Y-Cr-Co-Nb

Мельник Н.Ю., Волочко А.Т., Зеленин В.А.

Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,  
bukato\_n@tut.by

Важность разработки резистивных сплавов и исследование электрофизических свойств пленок, получаемых на их основе, обусловлена значительным влиянием, которое микроэлектроника оказывает на все высокотехнологичные отрасли промышленности.

В данной работе исследовано влияние толщины пленок и температуры отжига на воздухе на удельное поверхностное сопротивление (УПС), и температурный коэффициент сопротивления (ТКС).

Резистивные пленки толщиной 40÷160 нм были получены методом ионно-лучевого распыления литой мишени состава: 63Si 27Y 5Cr 4Co1Nb масс. %, диаметр мишени составлял 80 мм, толщина 8 мм. В качестве подложек использовали ситалловые пластины Ст-50-1. Измерение удельного поверхностного сопротивления проводили, используя четырехзондовый метод. Для измерения температурного коэффициента сопротивления на концах ситалловых полосок напаявали контакты из индия, сопротивление пленок измеряли цифровым мультиметром (Electraline 58202) при температурах 16 °С и 100 °С, по формуле:

$$\text{ТКС} = 1/R_{16} \times \Delta R / \Delta T, \text{ K}^{-1}.$$

С уменьшением толщины пленки в неотожженном состоянии с 160 нм до 40 нм удельное поверхностное сопротивление значительно возрастает, что характерно для резистивных пленок, полученных методами ионно-лучевого и магнетронного распыления [1]. Это может быть связано как с островковым характером тонких пленок, так и с присутствием в них большого количества структурных дефектов. Толщина пленки имеет наибольшее влияние на УПС в неотожженном состоянии пленки.

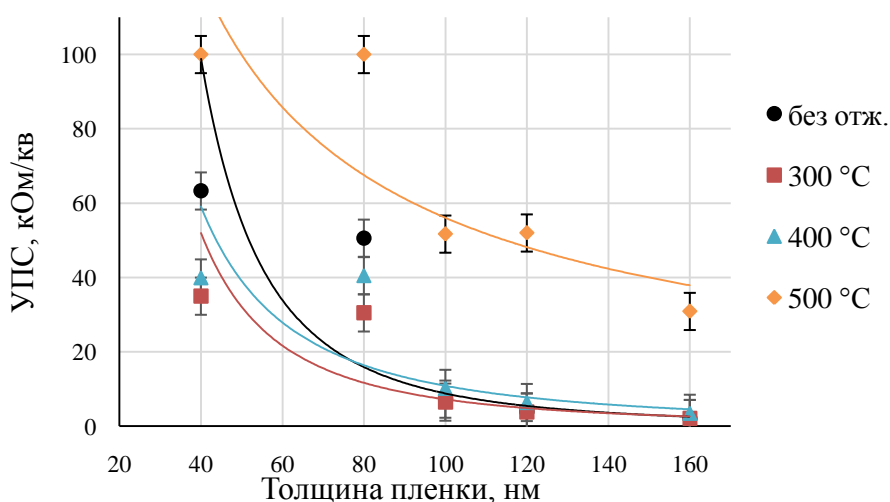


Рисунок 1 – Зависимость удельного поверхностного сопротивления от толщины пленки Si-Y-Cr-Co-Nb

Для пленок толщиной 40 нм в неотожженном состоянии, УПС достигало 63,3 кОм/кв. С увеличением температуры отжига до 400 °С удельное поверхностное сопротивление снизилось до 39,9 кОм/кв (рисунок 2).

В неотожженных пленках толщиной 80 и 100 нм УПС достигало 50,6 и 7,3 кОм/кв соответственно; минимальные значения УПС наблюдались при отжиге 300 °С и

составили – 30,5 и 6,5 кОм/кв. При отжиге в интервале температур 300÷400 °С наблюдалось постепенное увеличение значений УПС.

В неотожженных пленках толщиной 120 нм УПС достигало 3,9 кОм/кв. При отжиге 300 °С УПС снизилось до 3,8 кОм/кв.

В неотожженных пленках толщиной 160 нм УПС достигало 2,1 кОм/кв. При отжиге 400 °С УПС увеличилось до 3,5 кОм/кв.

Для всех пленок системы Si-Y-Cr-Co-Nb в исследуемом диапазоне толщин 40÷160 нм был характерен резкий рост УПС при температуре отжига 500 °С.

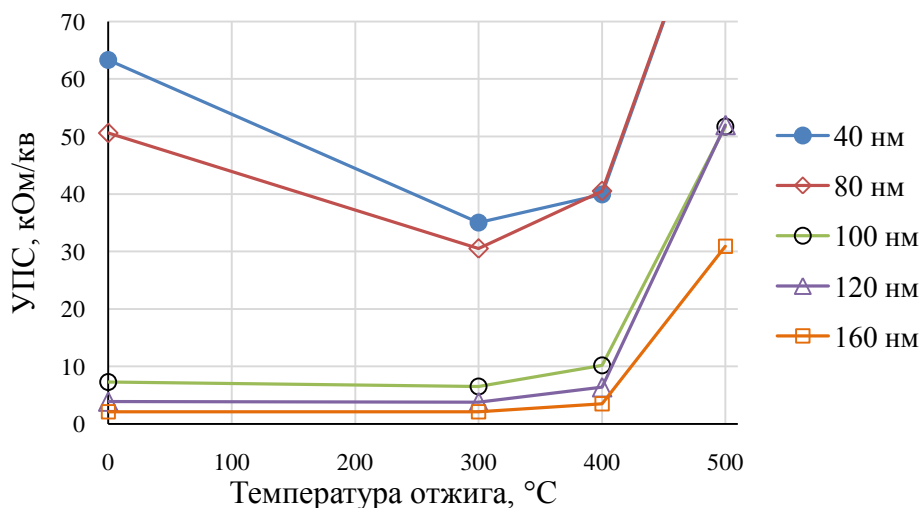


Рисунок 2 – Зависимость удельного поверхностного сопротивления от температуры отжига пленки Si-Y-Cr-Co-Nb

Пленки, как правило, содержат большое количество структурных дефектов и принимая во внимание, что эти дефекты являются причиной нарушения равновесного состояния структуры, можно ожидать, что часть этих дефектов будет удаляться из пленки во время умеренной термообработки [2]. Это и приводит к уменьшению удельного поверхностного сопротивления. Снижение УПС также может быть связано с частичной кристаллизацией силицидов, которые образуют проводящие мостики между проводящей фазой [2]. Резкое увеличение УПС пленок при отжиге порядка 500-600 °С происходит, вероятнее всего, вследствие влияния процессов окисления.

Так же были проведены исследования влияния толщины пленок и режимов термообработки на температурный коэффициент сопротивления. На рисунке 3 показана зависимость ТКС от толщины пленки для пленок неотожженных и отожженных на воздухе при температурах 300÷600 °С.

Из полученных результатов следует, что толщина пленки имеет наибольшее влияние на ТКС в неотожженном состоянии пленки. По мере увеличения температуры отжига происходит постепенное уменьшение влияния толщины пленки на ТКС. Так при температуре отжига 400 °С влияние толщины пленки на ТКС наименьшее. Для пленок, отожженных на воздухе при температуре 400 °С в диапазоне толщин 40÷120 нм были характерны наиболее приемлемые значения ТКС:  $-(0,37 \div 0,55) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Для пленок в неотожженном состоянии характерен большой по величине и отрицательный ТКС. По мере увеличения температуры отжига значение ТКС смещается в область менее отрицательных значений.

Установлено, что ТКС изменяется в сторону менее отрицательных значений до 400 °С, а при температуре отжига более 400 °С ТКС снова смещается в более отрицательную область.

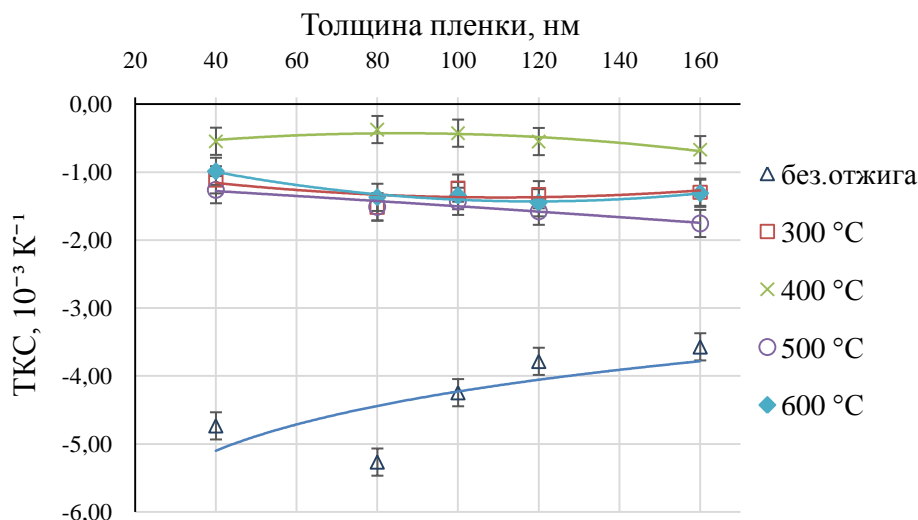


Рисунок 3 – Зависимость ТКС от толщины пленки для пленок системы Si-Y-Cr-Co-Nb: без отжига и отожженных на воздухе при температуре 300, 400, 500, 600 °C

Ухудшение значения ТКС для пленок системы Si-Y-Cr-Co-Nb при температуре отжига более 400 °C можно связать с преобладанием процесса образования оксидов над образованием силицидов.

В пленках толщиной 80 и 100 нм, отожженных при температуре 400 °C, ТКС достигал  $-0,37 \cdot 10^{-3}$  и  $-0,43 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  соответственно.

Таким образом, наилучшие свойства были характерны для пленок толщиной 80 нм – УПС составило 40,5 кОм/кв, ТКС  $-0,37 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

**Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект T19-124.**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова К.И. Тонкие пленки в микроэлектронике: Учебное пособие. – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2007. – 94с.
2. Майссел Л. Технология тонких пленок / Под. ред. Майссела Л., Глэнга Р. // Нью-Йорк. – 1970. Пер. с англ. под ред. Елинсона М.И., Смолко Г.Г. – Т.2. – М.: Советское радио. – 1977. – 768 с.



## MODEL FOR PREDICTING IMPACT TOUGHNESS OF INDUSTRIAL HOT ROLLED HSLA STEELS

Vasilyev A. A.<sup>1)</sup>, Sokolov D. F.<sup>2)</sup>, Sokolov S. F.<sup>2)</sup>, Golubkov N. A.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg, Russian Federation, vasilyev\_aa@mail.ru

<sup>2)</sup>PJSC Severstal, Cherepovets, Russian Federation, sklv.d.f@gmail.com

Apart from characteristics of strength (yield stress and ultimate tensile stress) and plasticity (relative elongation), the temperature-dependent impact energy is a crucial property that determines reliability of steel constructions exploited under dynamic loads and low temperatures. Accordingly, considerable attention is paid to experimental studies of the impact toughness of high strength steels with various microstructures and chemical compositions and development of the corresponding predictive models [1-3].

Cold resistance of the high strength steels is often specified by the 50% Fibrous Fracture Appearance Transition Temperature ( $FATT_{50}$ ). One of the first models to predict this characteristic for ferritic-pearlitic steels in terms of ferrite grain size, thickness of cementite plates at grain boundaries and other structural features was developed in [2]. Next [3], the obtained dependences have been improved and empirical expressions for impact energies at lower ( $KCV_{LS}$ ) and upper ( $KCV_{US}$ ) shelves were proposed for several steels with more complex microstructure.

In this paper, original empirical expressions for calculating  $FATT_{50}$ , as well as for  $KCV_{LS}$  and  $KCV_{US}$ , are proposed depending on chemical composition, final microstructure parameters and mechanical properties of industrial hot-rolled steels with ferrite-pearlite and bainite microstructures. Using these physical parameters, a model is composed for calculating  $KCV$  as a function of temperature. All empirical parameters are fitted to the data base on impact toughness in the temperature range of  $-60^{\circ}\text{C}$  to  $+20^{\circ}\text{C}$  for 230 plates of 32 steel grades with a wide range of chemical composition (wt.%): C(0.04-0.21), Mn(0.16-1.96), Si(0.01-0.93), Cr(0.01-0.97), Ni(0.01-0.51), Cu(0.02-0.45), Mo(0.001-0.50), Nb(0.001-0.056), V(0.002-0.09), Ti(0.001-0.08), N(0.003-0.009), S(0.001-0.032), P(0.005-0.025). The steels were hot rolled at the mill 2000 of PJSC Severstal and the plate thickness varied in the range of 2.8 to 19.5 mm.

Microstructure parameters involved in simulations, as well as mechanical properties (tensile strength and relative elongation), were calculated using previously developed computer model for hot rolling STAN 2000 [4]. All computations correspond to protocols of industrial modes of rolling and accelerated cooling. According to respective results, 158 of investigated plates had ferritic-pearlitic structures (volume fraction of pearlite up to 25%) and 72 plates had bainitic structures (mostly granular bainite). Related mechanical properties vary in wide ranges: 250-780 MPa of yield stress, 360-880 MPa of ultimate tensile stress and 10-40% of relative elongation.

The temperature dependence of impact toughness has been treated according to [3] with the mixture rule:

$$KCV \equiv KCV(T) = KCV_{US} X_D(T) + KCV_{LS} (1 - X_D(T)), \quad (1)$$

where  $X_D(T)$  is a ductile fraction of the fracture surface at temperature  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $KCV_{US}$  is an upper shelf corresponding to the completely ductile fracture ( $X_D(T)=1$ ) and  $KCV_{LS}$  characterizes the lower shelf ( $X_D(T)=0$ ). To determine the ductile fraction, the following expression is employed [3]:

$$X_D(T) = 1 - \exp\left(-k \left(\frac{FATT - T}{100} - \left(\frac{0.69}{k}\right)^{1/m}\right)^m\right), \quad (2)$$

where  $FATT \equiv FATT_{50}$  is the ductile-to-brittle transition temperature,  $k = 4$ ,  $m = 2$ . Apparently, the employed phenomenological model cannot explicitly follow numerous concurrent effects

of microstructure and chemical composition on the sought parameters ( $FATT$ ,  $KCV_{US}$ ,  $KCV_{LS}$ ). Instead, to allow for such effects, we will make use of  $FATT$  as a characteristic most sensitive to them. To further facilitate the modeling, specific approximations will be applied to the upper and lower shelves of  $KCV$ .

To determine  $FATT$  ( $^{\circ}C$ ) at various chemical compositions and microstructures, contributions of different physical mechanisms are expressed by [1-3]:

$$FATT = FATT_0 + \Delta FATT_{ss} + \Delta FATT_P + \Delta FATT_S + \Delta FATT_{ppt} + \Delta FATT_{cem} + \Delta FATT_{PF} + \Delta FATT_{PE} + \Delta FATT_B, \quad (3)$$

where different terms correspond to the contributions of: constant base contribution,  $FATT_0$ ; solid solution,  $\Delta FATT_{ss}$ ; phosphorus and sulfur impurities,  $\Delta FATT_P$  and  $\Delta FATT_S$ ; different types of precipitate particles,  $\Delta FATT_{ppt}$ ; cementite particles formed along the boundaries of ferrite grains (tertiary cementite),  $\Delta FATT_{cem}$ ; polygonal ferrite ( $\Delta FATT_{PF}$ ), pearlite ( $\Delta FATT_{PE}$ ) and bainite ( $\Delta FATT_B$ ) in the final structure.

Depending on quantities of alloying elements and free nitrogen in the solid solution (wt.%) it was obtained:  $\Delta FATT_{ss} = -7w_{Mn} + 48w_{Si} - 26w_{Cr} - 22w_{Ni} + 4400w_{N_{free}}$ , where  $w_{N_{free}}$  is the content of free nitrogen calculated using STAN 2000 program [4]. Contributions of P and S are approximated by the expressions:  $\Delta FATT_P = 880w_P^{0.9}$ ,  $\Delta FATT_S = 1260w_S^{0.6}$ .

$$\Delta FATT_{ppt} = \Delta FATT_{Nb(C,N)} + \Delta FATT_{V(C,N)} + \Delta FATT_{TiN}; \Delta FATT_{Nb(C,N)} = \alpha_{Nb(C,N)} \bar{R}_{Nb(C,N)}^{0.5} f_{Nb(C,N)}^{0.5},$$

$\Delta FATT_{V(C,N)} = \alpha_{V(C,N)} \bar{R}_{V(C,N)}^{0.5} f_{V(C,N)}^{0.5}$ , where  $\bar{R}_{Nb(C,N)}$ ,  $\bar{R}_{V(C,N)}$ ;  $f_{Nb(C,N)}$ ,  $f_{V(C,N)}$  are respectively the average radii and volume fractions of related particles;  $\alpha_{Nb(C,N)}$ ,  $\alpha_{V(C,N)}$  are empirical parameters of the model. Its calibration has resulted in  $\alpha_{Nb(C,N)} = 7.2 \times 10^7$ ,  $\alpha_{V(C,N)} = 2.3 \times 10^7 \text{ } ^{\circ}C/nm^{-0.5}$ .

The contribution of TiN particles is represented by:  $\Delta FATT_{TiN} = 0.32 \exp(1000w_N^{TiN})$ , where  $w_N^{TiN}$  quantify nitrogen captured in TiN particles (wt.%). To express the effect of tertiary cementite:  $\Delta FATT_{cem} = 0.22 \exp(140w_C^{cem}) d_{PF}^{-0.5} X_{PF}$  we allow for the involved carbon content  $w_C^{cem}$ ;  $d_{PF}$  ( $\mu m$ ) and  $X_{PF}$  are the grain size and the volume fraction of the polygonal ferrite, respectively.

Contributions of polygonal ferrite, pearlite and granular bainite are expressed as follows:  $\Delta FATT_{PF} = 0.6d_{PF}^{-0.5} X_{PF}$ ,  $\Delta FATT_{PE} = 300X_{PE}$  and  $\Delta FATT_{GB} = \left( 40 + 4w_C \left( 1 + \frac{1 - X_{PE}}{1 - X_{PF}} \right) \right) X_{GB}$ , where  $X_{PE}$  is the volume fraction of pearlite,  $X_{GB}$  is the volume fraction of granular bainite;  $w_C$  is the total content of carbon. Contributions of lath bainite (LB) and acicular ferrite (AF), sometimes called deformation bainite, are represented by:  $\Delta FATT_{LB} = 80X_{LB}$ ,  $\Delta FATT_{AF} = 40X_{AF}$ , where  $X_{LB}$ ,  $X_{AF}$  are respective volume fractions. It is worth noting, that the  $\Delta FATT_{GB}$  term is proportional to the carbon quantity in austenite before the bainitic transformation. This factor allows for the effect of cementite particles appearing in the transformed structure. However, since the LB and AF fractions were rather low, the considered contribution has been quantified only for the granular bainite predominating in the investigated structures.

To evaluate the upper shelf level, we use expression:  $KCV_{US} = 27 + 0.01\sigma_{TS}\delta(J/cm^2)$ , where the product of ultimate stress  $\sigma_{TS}$  (MPa) and relative elongation  $\delta$  at room

temperature reflects the virtual plastic work. As to the lower shelf, its invariant impact energy is employed:  $KCV_{LS} = 58(J/cm^2)$ .

Fig. 1 allows one to compare experimental and calculated temperature dependences of impact toughness for (a) ferritic-pearlitic steel **S1** (0.2C, 1.24Mn, 0.42Si, 0.026Ti) and (b) steel **S2** with the mostly bainitic structure (0.07C, 0.6Mn, 0.34Si, 0.53Cr, 0.3Ni, 0.21Cu, 0.026Nb, 0.074V, 0.018Ti).

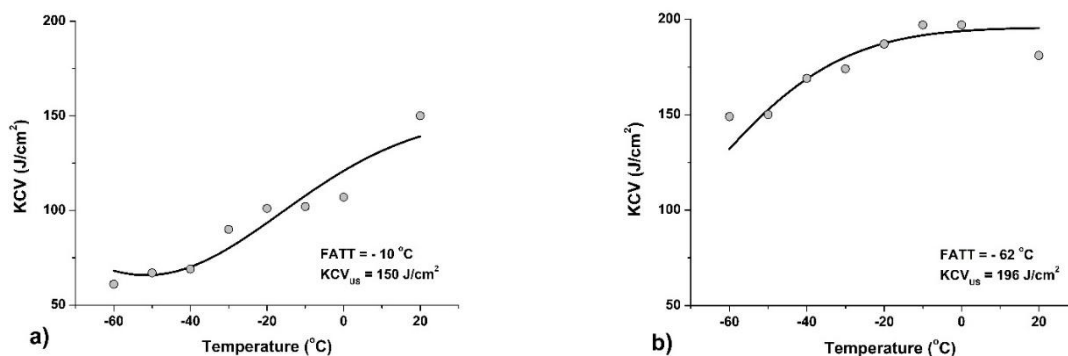


Figure 1 - Calculated (lines) and experimental (dots) temperature dependences of impact toughness for steels **S1** (a) and **S2** (b) with ferritic-pearlitic (0.77PF + 0.23PE) and mostly bainitic (0.97GB + 0.03LB) microstructures, respectively

According to Fig. 2 summarizing the obtained results, the proposed model satisfactorily complies with experiments over the whole range of the considered steels.

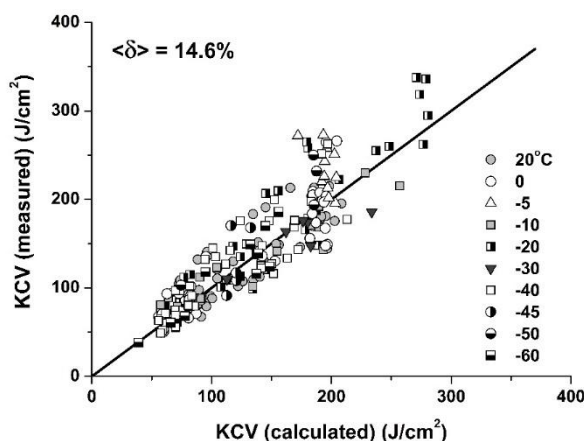


Figure 2 - Comparison of the calculated and measured KCV values for the investigated steels.  $\langle \delta \rangle$  is an average magnitude of the relative error

## REFERENCES

1. Pickering F.B. Structure Property Relationships in Steels. In: Materials Science. Eds. Cahn R.W. et al., 1993, V.7, p.45/
2. Mintz B., Morrison W.B., Jones A. Influence of carbide thickness on impact transition temperature of ferritic steels // Metals Technol., 1979, V.252, No.7, pp.252-260.
3. Gutierrez I. Effect of microstructure on the impact toughness of Nb-microalloyed steel: Generalization of existing relations from ferrite-pearlite to high strength microstructures // Mater. Sci. Eng. A., 2013, V.571, pp.57-67.
4. Sokolov D., Sokolov S., Vasilyev A. STAN 2000: Computer model for simulation of steels hot rolling on mill 2000 of Severstal // Mater. Sci. Forum, 2016, V.854, pp.183-189.

***This work was supported by the grant from the Russian Science Foundation (project No. 19-19-00281).***

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАЗМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ И СКЛОННОСТЬ К ЗАМЕДЛЕННОМУ ХРУПКОМУ РАЗРУШЕНИЮ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ**

**Ильичев М.В.<sup>1</sup>, Ливанова Н.О.<sup>2</sup>, Тюфтяев А.С.<sup>1</sup>, Филиппов Г.А.<sup>2</sup>**

*1 - ОИВТ РАН, г. Москва, astpl@mail.ru*

*2 - ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва, iqs12@yandex.ru*

Эффективным способом повышения качества, уровня служебных свойств и срока эксплуатации конструкционных сталей является поверхностное плазменное упрочнение.

Поверхностное плазменное упрочнение применяется для пар трения в узлах, работающих при значительных нагрузках и высоких скоростях, в частности - для упрочнения поверхности гребня железнодорожных колес и бандажей низкотемпературной азотистой плазмой.

Плазменное упрочнение обеспечивает значительное повышение эксплуатационного ресурса и межремонтных сроков за счет формирования на поверхности достаточно глубокого, более 1 мм, слоя со структурой отпущенного мартенсита. В случае плазменного упрочнения, также как и при закалке токами высокой частоты, сердцевина изделия сохраняет высокий уровень вязкости и пластичности, а сам упрочненный слой за счет плавного градиента переходных структур характеризуется отличным сцеплением с основой и не отслаивается в процессе эксплуатации.

Для технологии упрочнения с использованием плазмы азота существует ряд преимуществ:

- благодаря высокой температуре и агрегатному состоянию азота, в процессе нагрева можно модифицировать обрабатываемую поверхность и формировать слой высокопрочного коррозионностойкого азотистого мартенсита;
- отсутствие требований к специальной подготовке поверхности;
- компактное и сравнительно недорогое оборудование;
- отсутствие дорогостоящих расходных материалов;
- экологичность процесса;
- технология обеспечивает минимальные поводки и используется в качестве финишной обработки.

Однако отмечено, что при длительной эксплуатации в поверхностном мартенситном слое возможно развитие процесса замедленного хрупкого разрушения (ЗХР) протекающего во времени под действием напряжения ниже предела текучести. Развитию замедленного разрушения способствует насыщение стали водородом, которое неизбежно при попадании влаги. Условия зарождения трещины в значительной степени определяются структурным и напряженным состоянием в зоне локального разрушения.

Главным фактором в развитии хрупкого разрушения является наличие в стали неоднородных локальных силовых полей, структурных и химических неоднородностей, снижающих эффективную поверхностную энергию разрушения и увеличивающих вероятность термофлуктуационных процессов при зарождении и распространении хрупкой трещины.

Целью данной работы было исследование развития замедленного хрупкого разрушения в высокоуглеродистой стали после проведения поверхностного плазменного упрочнения.

В качестве объекта исследований была выбрана высокоуглеродистая сталь марки «2» по ГОСТ 10791. Для обеспечения легирования поверхностного слоя при обработке детали в качестве плазмообразующего газа использовали азот. Плазменную обработку поверхности проводили по четырем режимам с варьированием мощности дуги и скорости обработки.

Были проведены металлографические исследования упрочненного слоя образцов, обработанных по исследованным режимам, выявлены основные

микроструктуры. Отмечены общие тенденции изменения микроструктуры по глубине слоя. Для всех исследованных режимов в поверхностных слоях присутствует низкоотпущенный мартенсит, плавно переходящий в промежуточный слой с неоднородной микроструктурой. Структурой основного металла является сорбит отпуска с расположенными по границам зерен участками феррита. Режимы упрочнения оказали влияние на глубину слоев с различным структурным состоянием.

Исследования микротвердости по ГОСТ 9450 показали, что по сравнению с твердостью до плазменного упрочнения, любой из исследованных режимов обеспечивает повышение твердости более чем в 2 раза при глубине упрочненного слоя от 1 до 1,6 мм. Было проведено исследование изменения износостойкости в условиях сухого трения по глубине упрочненных слоев. Результаты измерения микротвердости коррелируют с результатами испытаний на износостойкость. По сравнению с основным металлом в условиях сухого трения при истирании упрочненного слоя на глубину 500 мкм установлено повышение износостойкости на 40%. Абразивный износ является одним из наиболее опасных и интенсивно протекающих видов износа. Плазменное модифицирование позволило снизить интенсивность абразивного износа в 1,8-4,5 раза.

Склонность стали к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР) является одной из наиболее чувствительных к изменениям структурного состояния характеристикой. Образцы, обработанные по исследуемым режимам упрочнения, показали разную склонность к замедленному хрупкому разрушению.

Для выявления причин различной склонности к ЗХР плазменноупрочненных образцов было проведено сравнительное фрактографическое исследование. Установлены закономерности изменения механизма разрушения различных структур плазменноупрочненного слоя высокоуглеродистой стали при ЗХР в присутствии водорода:

- поверхностный слой со структурой низкоотпущенного мартенсита разрушается исключительно по межзеренному механизму, даже если в условиях статического изгиба разрушение происходило преимущественно по хрупкому транскристаллическому механизму;

- переходный слой со структурой отпущенного мартенсита, троостомартенсита и сорбита в условиях статического изгиба разрушается по механизму хрупкого скола, а при ЗХР разрушение преимущественно происходит по межзеренному механизму несмотря на очень мелкое зерно ~5 мкм;

- неупрочненный металл с перлитно-ферритной структурой в условиях статического изгиба в области зарождения трещины разрушается по вязкому чашечному механизму, в области распространения трещины – по хрупкому транскристаллическому механизму. В процессе ЗХР разрушение происходит по хрупкому транскристаллическому механизму с фрагментами межзеренного. В изломе присутствуют блистиры и множественные вторичные трещины, характерные для водородного охрупчивания.

Установлено, что наилучшее сопротивление ЗХР обеспечивают режимы плазменного модифицирования со средним уровнем мощности и скорости перемещения плазмотрона.

## ОБОГАЩЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ДВУХФАЗНОГО СПЛАВА ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Заворотнев Ю.Д.<sup>1</sup>, Метлов Л.С.<sup>1</sup>, Томашевская Е.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина, Донецк, Украина  
e-mail: zavorotnev.yurii@mail.ru

<sup>2</sup> Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, Донецк, Украина

Изучение эффектов, возникающих при наложении интенсивной деформации кручения (ИДКР) за пределами области упругости представляет значительный интерес, поскольку можно ожидать появление эффектов, которые невозможны в упругой области. Поведение вещества в области пластичности предсказать теоретически практически невозможно. Поэтому приходится опираться на экспериментальные данные. В частности, в работе [1] исследовалось поведение в таких условиях бинарных сплавов замещения *Cu-Ag* и *Cu-Sn*. Наложение ИДКР осуществлялось таким образом, что не допускалось разрушение образца. Это позволило в значительной степени выйти за пределы области упругости. Было обнаружено, что изменения решеточного параметра и процентное содержание *Ag* (*Sn*) при наложении ИДКР зависит от температуры отжига  $T_{отж}$ . При низких температурах наблюдается значительное увеличение значения параметра решетки и наблюдается тенденция к уменьшению этого изменения с ростом  $T_{отж}$ . Однако, если  $T_{отж}$  выше некоторой критической, имеет место уменьшение величины параметра. Аналогичным образом при наложении ИДКР ведет и процентное содержание *Ag* (*Sn*) в сплаве. При этом, как утверждается в [1], независимо от температуры отжига после наложения ИДКР процентное содержание серебра остается постоянным. Этот вывод требует дополнительного обоснования, т.к. точность эксперимента, на наш взгляд, не позволяет сделать такое однозначное заключение. В настоящей работе предпринята попытка качественного теоретического обоснования этих эффектов, поскольку в указанной статье такой анализ не проводился.

При теоретическом рассмотрении эффекта использовалась модель виртуального кристалла. В неравновесном термодинамическом потенциале учитывались взаимодействие ПП с искажениями решетки и неоднородность ПП

$$\Phi = \frac{-\alpha_1}{2} q^2 + \frac{\alpha_2}{4} q^4 + \frac{\alpha_3}{6} q^6 + \beta_1 \varphi + \frac{\beta_2}{2} \varphi^2 + \frac{\beta_3}{3} \varphi^3 + \delta q^2 \varphi + \gamma_1 M^s \left( q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma_2 M^r \left[ \left( \frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right] \quad (1)$$

где  $\alpha_i, \beta_i$  ( $i = 1...3$ ),  $\gamma_1, \gamma_2, \delta$  - феноменологические параметры,  $M$  - момент кручения, ось которого направлена по оси  $OZ$ ,  $\varphi$  - плотность дефектов,  $q_x, q_y, q_z$  - компоненты векторного ПП, слагаемые с производными описывают неоднородности структуры. Поскольку в области пластичности величина момента не зависит от числа оборотов, то будем считать, что величина момента в эксперименте работы [1] не зависит от числа оборотов.

Система уравнений Эйлера для потенциала (1) имеет вид

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

Решение этой системы будем искать в виде спиральной структуры

$$\begin{aligned} q_x &= q^* \cos kz \\ q_y &= q^* \sin kz \end{aligned} \quad (3)$$

В приближении постоянства модуля ПП получаем

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

Поскольку процесс равновесный, то из (4) следует

$$k = -\frac{\gamma_1}{2\gamma_2} M^{r-s} \quad (5)$$

Уравнение (4) является биквадратным относительно модуля ПП. Подставляя (5) в (4) получаем квадратное уравнение относительно модуля ПП и физическое решение в виде

$$q^2 = \frac{-\alpha_2 + \sqrt{\alpha_2^2 + 4\alpha_3 \left( \alpha_1 - 2\delta_1\varphi + \frac{\gamma_1^2 M^{2r-s}}{2\gamma_2} \right)}}{2\alpha_3} \quad (6)$$

При повышении температуры отжига дефектность сплава  $Cu_{1-x}Ag_x$  уменьшается. Поэтому положим  $\varphi = \mu/T_{отж}$ , где  $\mu$  - некоторый параметр. Для качественного объяснения эффекта зависимости  $q(T_{отж})$  [1] степень знаменателя формулы для  $\varphi$  не существенна.

При  $M=0$  график зависимости  $q(T_{отж})$  приведен на рис.1 сплошной линией и качественно совпадает с приведенными экспериментальными данными в [1]. При наложении ИДКР кривая  $q(T_{отж})$  смещается, причем знак отклонения зависит от знака коэффициента  $\gamma_2$ . Из экспериментальных данных следует, что имеет место некоторая критическая температурная точка  $T_{кр}$ , в которой графики при  $M=0$  и  $M \neq 0$  пересекаются. Это возможно только в случае, когда коэффициент  $\gamma_2$  зависит от температуры отжига и в данной точке обращается в бесконечность, а также меняет знак при переходе через критическую точку. Следовательно, график функции  $\gamma_2(T_{отж})$  должен иметь точку разрыва второго рода, т.е.

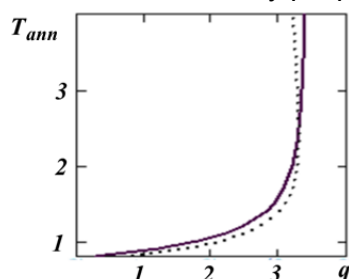


Рисунок 1 - Зависимость  $q(T_{анн})$  для сплава  $Cu_{1-x}Ag_x$  до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) кручения

$$\gamma_2(T_{отж}) = \frac{\gamma_3}{T_{кр} - T_{отж}} \quad (7)$$

где  $\gamma_3$  - феноменологический параметр. График зависимости  $q(T_{отж})$  при  $M \neq 0$  приведен на рис. 1 пунктирной линией. Видно, что имеет место качественное согласие экспериментальных и теоретических результатов. От знака  $\gamma_2$  зависит и знак вектора распространения  $k$  (5). Отсюда следует, что при прохождении критической температурной точки вектор распространения меняет знак и пространственное вращение спирали будет обратным.

Основываясь на полученных выше результатах рассмотрим поведение процентного содержания серебра при наложении ИДКР как функции от температуры отжига. Согласно фазовой диаграмме, приведенной в [1], при минимальной температуре отжига процентное содержание  $Ag$  равно нулю. Следовательно, в этом случае значение ПП будет соответствовать решетке  $Cu$ . При увеличении  $T_{отж}$  появляется примесь  $Ag$  и величина обобщенного ПП будет меняться. Поскольку сумма относительных содержаний  $Cu$  и  $Ag$  равна единице, то зная выражение для значения обобщенного ПП как функции от ПП меди и ПП серебра

можно найти зависимость процентного содержания  $Ag$  от температуры отжига согласно формуле

$$\frac{1}{q} = \frac{1-x}{q_1} + \frac{x}{q_2} \quad , \quad (8)$$

где  $q_1, q_2$  - ПП решеток  $Cu$  и  $Ag$  соответственно.

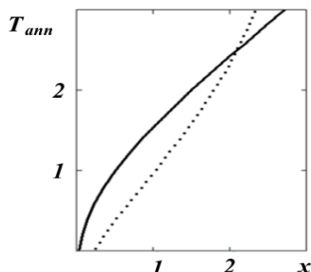


Рисунок 2 - Зависимости  $x(T_{отж})$  для сплава  $Cu_{1-x}Ag_x$  при  $M = 0$  - сплошная линия и  $M \neq 0$  - пунктир-ная линия. Все величины в относительных единицах

На рис.2 сплошной линией приведен результат численного расчета  $x(T_{отж})$  в отсутствии кручения. Эта линия – вогнута и качественно совпадает с соответствующей линией на фазовой диаграмме [1]. Пунктирной линией на рис.2 приведен результат численного расчета зависимости  $x(T_{отж})$  при наложении ИДКР. Видно, что она не является прямой линией, как указано в работе [1]. Такое расхождение может быть связано либо с неверным приближением, примененным в настоящей работе, либо с недостаточной точностью экспериментальных данных.

Аналогичным образом рассмотрены поведения параметра решетки и концентрации примеси в сплаве  $Cu_{1-x}Sn_x$ , который имеет в точке (11%, 320°C) тройную точку (бифуркация). Необходимо отметить, что линия границы между фазами  $\alpha$  и  $\alpha+\epsilon$  - выпукла, а между  $\alpha$  и  $\alpha+\delta$  - вогнута, что свидетельствует о существенном

различии характера взаимодействий в сплаве. В районе точки бифуркации происходит фазовый переход (ФП) 1 рода, т.е. меняется симметрия, параметры решетки и константы различного рода взаимодействий. На фазовой диаграмме такие изменения практически незаметны. Однако, наложение внешнего интенсивного деформации кручения (ИДКР) позволило увидеть этот переход. На рис.15 работы [1] видно, что на диаграмме температура-решеточный параметр при наложении ИДКР имеет место S-образный участок, расположенный в районе точки бифуркации. В результате рассмотрения, проведенное аналогично предыдущему случаю, оказалось, что зависимости  $q(T_{отж})$  и  $x(T_{отж})$  для сплава  $Cu_{1-x}Sn_x$  имеют вид, представленные на рис.3 и рис.4.

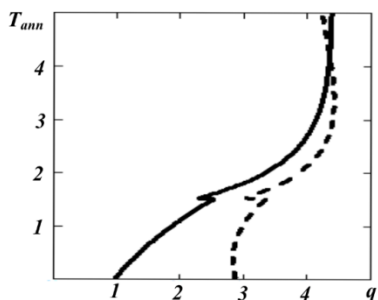


Рисунок 3 - Зависимость  $q(T_{ann})$  для сплава  $Cu_{1-x}Sn_x$  до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) кручения

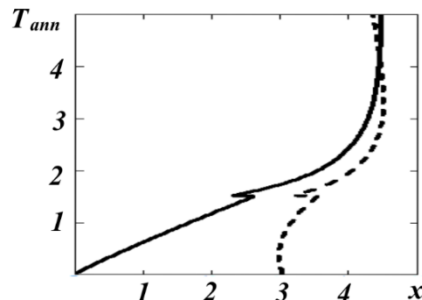


Рисунок 4 - Зависимость  $x(T_{ann})$  для сплава  $Cu_{1-x}Sn_x$  до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) кручения

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, B. Baretzky, O.A. Kogtenkova, P.B. Straumal, L. Litynska-Dobrzynska, R. Chulist, A. Korneva, P. Zieba. Acta Materialia, 195, 184 (2020).



## СВЯЗЬ КОМПЛЕКСНОГО АНГАРМОНИЗМА С АКУСТИКОЙ В ИЗОТРОПНОЙ СРЕДЕ В ТЕРМОДИНАМИКЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

Христов А.В., Червинский Д.А., Шелест В.В.

Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина,  
г. Донецк, E-mail: efbji@list.ru

**Введение.** Принципиальным положением, на которое опираются авторы при изучении ангармонизма в конденсированных средах, является то, что ангармонизм как явление имеет комплексный характер и неразрывно связан с устойчивостью равновесного состояния системы. При этом ангармонизм рассматривается именно в комплексном виде, то есть, наряду с гармонической частью гамильтониан осциллятора содержит как линейный член, так и нелинейные составляющие. Более того, линейная часть должна присутствовать обязательно, а нелинейные, по крайней мере, должны быть третьей и четвертой степеней.

Продвинутым методом описания фазовых переходов является теория, называемая термодинамикой устойчивости фазового состояния. Формализм термодинамики устойчивости фазового состояния, описывая классические фазовые переходы I и II родов, предоставляет мощный аппарат описания фазовых переходов, называемых разными авторами «смешанным», «размытым типом», «переходом типа смещение».

Авторами развивается концепция, базирующаяся на понятиях термодинамики устойчивости, описываемых в терминах комплексного ангармонизма [1–3]. При этом величинами, определяющими такую основную величину, как детерминант устойчивости, являются параметры комплексного ангармонизма, а именно коэффициенты теплового расширения (изобарический и адиабатический) и параметр Грюнайзена [1–5].

**Связь комплексного ангармонизма упруго деформированной среды с акустикой.** Согласно теории упруго деформированного континуума [5–10], в среде могут распространяться продольные и поперечные звуковые волны. Скорости их распространения различны и выражаются через коэффициенты Ляме следующим образом:

$$\rho v_{\perp}^2 = \mu, \quad (1)$$

$$\rho v_{\parallel}^2 = \lambda + 2\mu. \quad (2)$$

В соотношениях (1) и (2)  $\rho$  – плотность,  $v_{\perp}$  и  $v_{\parallel}$  – соответственно поперечная и продольная скорости звука в среде,  $\lambda$  и  $\mu$  – коэффициенты Ляме. Из (1) и (2) следует очевидное равенство:

$$\lambda = \rho v_{\parallel}^2 - 2\rho v_{\perp}^2. \quad (3)$$

Упругие волны в сплошной среде распространяются без переноса тепла, то есть адиабатически. Известно, что в кристаллах кубической симметрии могут распространяться три типа волн разной поляризации: одна продольная и две поперечные. Связь звуковых скоростей с адиабатическим модулем упругого объемного сжатия  $K_S$  получаем в следующем виде:

$$\frac{K_S}{\rho} = v_{\parallel}^2 - \frac{4}{3} v_{\perp}^2. \quad (4)$$

В то же время средний квадрат скорости распространения звуковых волн в кристалле есть величина инвариантная. Следуя концепции [10,11] и учитывая размерности физических величин, средний квадрат скорости может быть определен через термодинамические коэффициенты следующим образом:

$$\rho \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_P}{\alpha_P} \cdot \frac{1}{V}. \quad (5)$$

Данная формула по [11] используется для экспериментального определения среднего квадрата скорости.

Используя соотношение Грюнайзена [1–3,5–9,12,13], можно получить следующее соотношение между параметром Грюнайзена  $\gamma_G$  и коэффициентом теплового расширения  $\alpha_p$ , которые как раз и характеризуют комплексный ангармонизм системы:

$$\gamma_G = V\alpha_p \frac{K_S}{C_p}, \quad (6)$$

где  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении.

Авторами получена связь параметров комплексного ангармонизма с акустическими величинами в виде:

$$\gamma_G = \frac{9}{2} \cdot \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2}, \quad (7)$$

$$\alpha_p = \frac{9}{2} \cdot \frac{C_p}{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2} \cdot \frac{1}{\rho V}. \quad (8)$$

В дальнейшем положим  $\rho V = const$ . Если учесть, что [1–3,6] теплоемкость при постоянном давлении сама связана с комплексным ангармонизмом согласно формуле

$$C_p = C_v(1 + \gamma_G \alpha_p T), \quad (9)$$

то из (5),(8),(9) следует соотношение

$$\alpha_p = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_v}{\langle v^2 \rangle \rho V} (1 + \gamma_G \alpha_p T). \quad (10)$$

Разрешая последнее равенство относительно параметра  $\alpha_p$  и используя (8), получаем для коэффициента теплового расширения следующую формулу:

$$\alpha_p = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_v}{\langle v^2 \rangle \rho V} \left[ 1 - \frac{27}{4} \frac{C_v T}{\rho V \langle v^2 \rangle^2} \left( v_{\parallel}^2 - \frac{4}{3} v_{\perp}^2 \right) \right]^{-1}. \quad (11)$$

**Связь детерминанта устойчивости с акустикой.** Базовое положение теории устойчивости термодинамического равновесия гласит, что необходимым условием устойчивости фазы является положительность детерминанта устойчивости

$D_{st} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)}$  [11,13]. Детерминант устойчивости, выраженный через параметры комплексного ангармонизма, определяется как величина [1–3]:

$$D_{st} = \frac{T}{V^2} \cdot \frac{\gamma_G}{\alpha_p}. \quad (12)$$

Последнее равенство, согласно соотношению Грюнайзена, перепишем в виде

$$D_{st} = \frac{T}{V} \cdot \frac{K_S}{C_p} = \frac{T \cdot \rho V}{V^2} \cdot \frac{K_S}{C_p}. \quad (13)$$

Опираясь на соотношение (4), можно привести детерминант устойчивости к следующему виду:

$$D_{st} = \frac{T \cdot \rho V}{V^2} \cdot \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{C_p}. \quad (14)$$

Дальнейшая трансформация формулы (14) связана с учетом ангармонизма с помощью формулы  $V = V_0(1 + \alpha_p T)$  для объема и подобной ей формулы для  $C_p$  (9) при условии постоянства удельной массы вещества  $\rho V$ . В результате простой подстановки получаем

$$D_{st} = \frac{T \cdot \rho V}{V_0^2 C_V (1 + \alpha_p T)^2} \cdot \frac{v_{\square}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{1 + \gamma_G \alpha_p T} \quad (15)$$

Если использовать соотношения (7) и (11), выражение (15), определяющее детерминант устойчивости, примет окончательный вид

$$D_{st} = \frac{T \cdot \rho V}{V_0^2 C_V \left\{ 1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{TC_V}{\langle v^2 \rangle \rho V} \left[ 1 - \frac{27}{4} \frac{C_V T}{\rho V \langle v^2 \rangle^2} \left( v_{\square}^2 - \frac{4}{3} v_{\perp}^2 \right) \right]^{-1} \right\}} \times \frac{v_{\square}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{1 + \frac{3}{2} T \cdot \frac{v_{\square}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{\langle v^2 \rangle} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{TC_V}{\langle v^2 \rangle \rho V} \left[ 1 - \frac{27}{4} \frac{C_V T}{\rho V \langle v^2 \rangle^2} \left( v_{\square}^2 - \frac{4}{3} v_{\perp}^2 \right) \right]^{-1} \right\}} \quad (16)$$

С другой стороны, если учесть, что  $D_{st} = (T/V)(K_S / C_P) = (T/V)(K_T / C_V)$  [1–3], то можно получить термический модуль упругости:

$$K_T = \frac{V}{T} D_{st} C_V, \quad (17)$$

который, в принципе, можно выразить, опираясь на использованные выше равенства, в форме, подобной (16).

**Выводы.** В работе впервые определены связи между детерминантом устойчивости, параметрами комплексного ангармонизма и скоростями упругих волн в сплошной среде, а также в кристаллах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.В.Шелест, А.В.Христов, ФТВД, 29, с.73 (2019).
2. В.В.Шелест, А.В.Христов, Д.А.Червинский, ФТВД, 30, с.18 (2020).
3. В.В.Шелест, А.В.Христов, Д.А.Червинский, ФТВД, 31, с.5 (2021).
4. Г.Стенли. Фазовые переходы и критические явления. Мир, М. (1973).
5. В.С.Постников. Физика и химия твердого состояния. Металлургия, М. (1978).
6. Л.Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975).
7. А.Анималу. Квантовая теория кристаллических твердых тел. Мир, М. (1981).
8. А.А.Кацнельсон. Введение в физику твердого тела. Изд-во Моск. ун-та, М. (1984).
9. Ч.Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978).
10. В.Б.Баскакова, А.В.Головин, М.М.Мартынюк, В.К.Семенченко, Акустический журнал, 11, с.30 (1965).
11. В.Н.Беломестных, Письма в ЖЭТФ, 30, с.14 (2004).
12. И.П.Базаров. Термодинамика. Высшая школа, М. (1991).
13. В.К. Семенченко. Избранные главы теоретической физики. Просвещение, М. (1966).

**СТАБИЛЬНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TiNi,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКИ**

**Бикбаев Р.М.<sup>1</sup>, Palani I.A.<sup>2</sup>, Реснина Н.Н.<sup>1</sup>, Беляев С.П.<sup>1</sup>, Mani Prabu S. S.<sup>2</sup>,  
Manikandan M.<sup>2</sup>, Jayachandran S.<sup>2</sup>, Sahu Anshu<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет,  
г. Санкт-Петербург, Россия,*

<sup>2</sup>*Discipline of Mechanical Engineering, Indian Institute of Technology Indore,  
Indore, INDIA*

*e-mail: BikbaevRM@yandex.ru*

Ранее было показано, что образцы сплава NiTi, полученные методом послойной наплавки, демонстрируют все основные эффекты памяти формы. Однако для применения очень важно изучить стабильность изменения обратимой деформации при термоциклировании. Таким образом, целью данной работы явилось исследование изменения деформации при многократных теплосменах образцов сплава TiNi, полученных методом послойной электродуговой наплавки.

5-слойный образец был наплавлен на титановую подложку методом электродуговой послойной наплавки с использованием проволоки из сплава Ni<sub>50.9</sub>Ti<sub>49.1</sub>. Полученный образец разрезали на плоскопараллельные пластины, из которых были вырезаны образцы для растяжения, в рабочей части которых находились 3-й и 4-й или 2-й, 3-й и 4-й слои. Образцы отжигали при температуре 450°C в течение 10 часов. Образцы термоциклировали под напряжением 200 или 300 МПа в интервале температур мартенситного превращения.

Изменение деформации при охлаждении и нагревании при постоянном напряжении происходило в два этапа. Первый этап был обусловлен мартенситным превращением во втором слое, а второй этап был вызван превращением в 3-м и 4-м слоях. Установлено, что стадийность изменения деформации, а также температуры мартенситных превращений не изменяются при термоциклировании. Необратимая деформация накапливается в образце, содержащем 2-й слой и увеличивается с циклами. Это может быть связано с тем, что состав фазы NiTi во 2-м слое близок к Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>, который характеризуется низким дислокационным пределом текучести. 3-й и 4-й слои включали обогащенную Ni фазу NiTi с высоким пределом текучести, предотвращающим дислокационное скольжение.

***Работа выполнена в рамках совместного проекта РФФ (№ 19-49-02014)-  
DST (№ DST/INT/RUS/RSF/P-36).***

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР В СВЕРХУПРУГОМ СПЛАВЕ  
Ti-18Zr-14Nb (ат.%) В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОСЛЕ  
ИНТЕНСИВНОЙ И УМЕРЕННОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

**Кудряшова А.А.<sup>1</sup>, Шереметьев В.А.<sup>1</sup>, Дубинский С.М.<sup>1</sup>, Прокошкин С.Д.<sup>1</sup>,  
Браиловский В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>НИТУ «МИСис», Москва, Россия

<sup>2</sup>Ecole de Technologie superieure, Montreal, Canada  
[kudryashova@misis.ru](mailto:kudryashova@misis.ru)

Интерес к изучению безникелевых сплавов с памятью формы (СПФ) на основе системы Ti-Zr-Nb заметно вырос за последнее десятилетие [1,2]. Титан, цирконий и ниобий относятся к биосовместимым металлам, которые не вызывают отрицательной реакции организма человека, что обеспечивает биохимическую совместимость. Биомеханическая совместимость достигается благодаря механическому поведению, схожему с поведением костной ткани, а именно низкому модулю Юнга (до 30 ГПа) и сверхупругому поведению. Вследствие сочетания биохимической и биомеханической совместимости эти сплавы являются одними из наиболее перспективных металлических материалов для несущих костных имплантатов, в частности сплав Ti-18Zr-14Nb (ат.%) [3].

Мартенситные превращения, наведенные изменением температуры или напряжения, являются основным структурным механизмом, лежащим в основе эффектов памяти формы и сверхупругости в этих сплавах. В связи с этим в настоящее время наибольший интерес представляет максимальная реализация потенциала восстановления формы, заложенного в этом превращении. Термомеханическая обработка (ТМО) широко используется для этой цели как инструмент управления структурой и свойствами, эффективна для формирования нанокристаллической структуры и улучшения функциональных свойств СПФ [4].

В последние годы широкое распространение получили методы интенсивной пластической деформации (ИПД), направленные на субмикро- и наноструктурирование различных металлов и сплавов. Одними из наиболее распространенных методов ИПД являются: равноканальное угловое прессование и кручение под высоким давлением. Эти методы ИПД позволяют получать однородные ультрамелкозернистые структуры по всему объему образца с преобладанием большеугловых зерен, необходимых для качественного изменения свойств материалов, без механических повреждений и трещин [5]. Следует отметить, что наведенное изменением напряжения мартенситное превращение может значительно облегчить измельчение зерна с помощью ИПД.

Цель настоящей работы: изучить особенности формирования наноструктур в условиях термической обработки после интенсивной и умеренной пластической деформации в сверхупругом сплаве с памятью формы Ti-18Zr-14Nb.

Слиток сплава Ti-18Zr-14Nb диаметром 50 мм и длиной 600 мм был получен методом индукционной вакуумной плавки. Полученный слиток подвергли радиально-сдвиговой прокатке при 900 °С (относительная степень деформации 50%). Затем заготовку разрезали на образцы при помощи электроэрозионной резки для последующей ТМО, включающей холодную прокатку с истинной степенью деформации  $\epsilon = 0,3$  и  $\epsilon = 3$  (относительная степень деформации 26% или 95%, соответственно) и последедеформационный отжиг (ПДО) при температурах 500-600 °С в течение 5-30 минут и последующим охлаждением в воде.

Структуру сплава изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа. Для оценки механических свойств проводили статические испытания на растяжение до разрушения. Для рентгеноструктурного анализа *in situ* образцы последовательно растягивали до достижения деформаций  $\epsilon = 1, 2, 3, 4, 5$  и 6% с последующей разгрузкой, на каждом этапе растяжение останавливали и записывали дифрактограмму.

По результатам ПЭМ, после умеренной холодной деформации ( $\epsilon = 0,3$ ), основной фазой является  $\beta$ -фаза, также присутствует значительное количество  $\alpha''$ -фазы. Высокая плотность дислокаций, вносимая холодной деформацией, создает предпосылки для формирования наносубзеренной структуры за счет статической полигонизации дислокационной субструктуры во время последующего ПДО. В результате  $\epsilon=0,3+500^\circ\text{C}$  (30 мин) в сплаве формируется полигонизованная наносубзеренная субструктура  $\beta$ -фазы (субзерена около 30 нм) с небольшим количеством низкотемпературной  $\alpha$ -фазы. Присутствуют также отдельные наноразмерные зерна и остатки высокодислокационной субструктуры после исходной холодной прокатки. Повышение температуры ПДО до  $550^\circ\text{C}$  приводит к развитию процесса полигонизации и росту субзерен  $\beta$ -фазы от нано- до субмикронных размеров (размер субзерен около 130 нм). Низкотемпературная фаза при этой термической обработке растворяется.

В результате интенсивной холодной деформации ( $\epsilon = 3$ ) за счет динамической рекристаллизации образуется преимущественно нанозеренная структура (зерна около 5-25 нм) с включениями аморфизированных участков. После  $\epsilon=3+500^\circ\text{C}$  (5 мин) наблюдается нанозеренная структура  $\beta$ -фазы с некоторым количеством  $\alpha$ -фазы со средним размером зерна  $\approx 17$  нм. Увеличение времени ПДО при  $500^\circ\text{C}$  до 15 мин увеличивает средний размер зерна до 40 нм. После ПДО при  $525^\circ\text{C}$  зерна вырастают до среднего размера  $\approx 350$  нм.

Результаты рентгеноструктурного анализа коррелируют с особенностями структурообразования, выявленными с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Анализ рентгеновских дифрактограмм показывает, что основной фазовой составляющей после всех режимов ТМО является  $\beta$ -фаза. Умеренная ( $\epsilon = 0,3$ ) и интенсивная ( $\epsilon = 3$ ) холодная прокатка приводят к образованию  $\alpha''$ -мартенсита. После ПДО при  $500^\circ\text{C}$  наблюдается некоторое количество  $\alpha$ -фазы.

По полученным диаграммам деформации растяжением до разрушения определили условный модуль Юнга  $E$ , удлинение до разрыва  $\delta$ , предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , разницу между фазовым и дислокационным пределом текучести  $\sigma_\phi/\sigma_\delta$  и предел прочности  $\sigma_e$ . После интенсивной холодной прокатки сплав находится в наиболее упрочненном состоянии ( $\sigma_e=871$  МПа), при этом проявляет наименьшую пластичностью ( $\delta=1,9\%$ ). Последующий ПДО при  $500^\circ\text{C}$  в течение 5 и 15 мин приводит к повышению пластичности ( $\delta = 2,6$  и  $4,1\%$ , соответственно) и небольшому снижению прочности ( $\sigma_e = 802$  и  $796$  МПа, соответственно). Наименьшие значения модуля Юнга и наибольшая общая восстановленная деформация наблюдаются после  $\epsilon=0,3+550^\circ\text{C}$  (30 мин) и  $\epsilon=3+525^\circ\text{C}$  (5 мин):  $E = 37-39$  ГПа и  $\epsilon_r = 3,0-3,5\%$ .

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-63-47063).**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] A. Biesiekierski, J. Lin, K. Munir, S. Ozan, Y. Li, C. Wen, An investigation of the mechanical and microstructural evolution of a TiNbZr alloy with varied ageing time, Scientific Reports, 2018, v. 8 (1), 5737.
- [2] S. Ozan, J. Lin, Y. Li, R. Ipek, C. Wen, Development of Ti-Nb-Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices, Acta Biomaterialia, 2015, v. 20, pp. 176-187.
- [3] H. Y. Kim, J. Fu, H. Tobe, J. I. Kim, S. Miyazaki, Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta Alloys, Shape Memory and Superelasticity, 2015, v. 1 (2), pp.107-116.
- [4] S.Prokoshkin, V.Brailovski, S.Dubinskiy, Y.Zhukova, V.Sheremetyev, A.Konopatsky, K.Inaekyan, Manufacturing, structure control and functional testing of Ti-Nb-based SMA for medical application, Shape Memory and Superelasticity, 2016, v. 2 (2), pp. 130-144.
- [5] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, Progress in Materials Science, 2000, v.45, pp. 103-189.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА НА ЗАВИСИМОСТЬ ХОЛЛА – ПЕТЧА ДЛЯ КОНДЕНСАТОВ АЛЮМИНИЯ

Луценко Е.В.<sup>1</sup>, Зубков А.И.<sup>2</sup>, Жадько М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт, 61108 Украина, г. Харьков, Украина, [lutsenko@kipt.kharkov.ua](mailto:lutsenko@kipt.kharkov.ua).

<sup>2</sup>Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", 61002 Украина, Харьков, Украина.

Уровень прочностных свойств наноструктурных металлов определяется в основном зернограничным упрочнением. Его величина зависит от размера зерен и состояния их границ. Большое количество теоретических и экспериментальных работ, имеющих в мировой литературе, посвящено проблеме диспергирования зеренной структуры металлических материалов. Изучению химического состава и строению границ зерен уделяется меньшее внимание. Прежде всего, это связано с проблемами тестирования границ зерен на атомарном уровне. Но с развитием высокоразрешающих методов исследований в последнее время возникло новое перспективное направление, называемое «структурная инженерия границ зерен» [2]. В результате возникла возможность целенаправленно воздействовать на свойства границ зерен путем варьирования их химического состава и структурно-фазового состояния, что может привести к кардинальному повышению различных свойств наноструктурных металлов.

В этой связи, целью настоящей работы является, изучение структурно-фазового состояния границ зерен конденсатов на величину коэффициента Холла–Петча. Объектами исследования являлись конденсаты Al и Al-Fe толщиной до 50 мкм, полученные методом PVD путем испарения составляющих компонентов из различных источников и последующей конденсации смеси их паров на неориентирующую подложку в вакууме. Температура подложки составляла 200 – 250°C. Концентрацию легирующих элементов контролировали рентгеноспектральным методом. Механические испытания проводили при комнатной температуре в режиме активного растяжения на установке TIRATEST–2300. Структуру конденсатов изучали методами рентгеновской дифрактометрии, световой и просвечивающей микроскопии на приборах ДРОН–3М, OptikaM XDS-3Met, и JEM-2100, соответственно.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости величины зерна, периода кристаллической решетки и предела текучести конденсатов от содержания железа. Видно, что до концентрации примерно 2 ат.% происходит снижение величины «d» и сохранение значения «a». На электронограммах этих объектов присутствуют только дифракционные рефлексы, принадлежащие ГЦК решётке алюминия (рис. 3). При дальнейшем увеличении содержания железа сначала на границах, а затем и в объеме алюминиевой матрицы происходит формирование высокодисперсных интерметаллидов, имеющих стехиометрический состав  $Al_{13}Fe_4$  (рис. 4) [1]. Наблюдается также снижение периода кристаллической решетки ГЦК алюминиевой матрицы, что свидетельствует про формирование пересыщенного раствора железа в алюминии (рис. 1, кривая 1). Во всём диапазоне концентраций происходит увеличение предела текучести (рис. 1, кривая 3).

Эти экспериментальные результаты и данные работ [1, 2] позволяют сделать заключение, что в диапазоне концентраций 0,1 – 2 ат.% атомы железа находятся в границах зерен в виде зернограничных сегрегаций. При таких содержаниях железа внутризеренная структура является единообразной, изменение величины зерна

происходит за счёт блокирующего влияния моноатомных сегрегаций атомов железа при формировании конденсата [1].

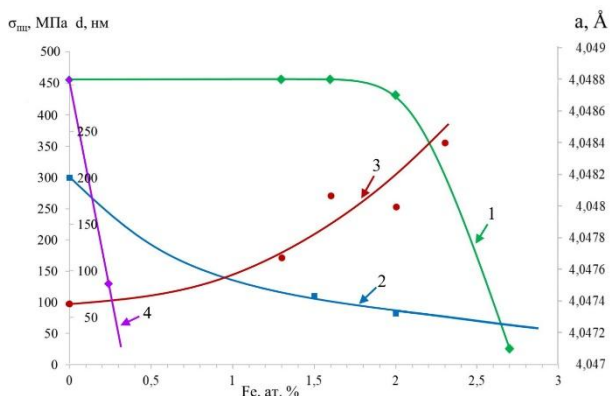


Рисунок 1 - Концентрационные зависимости периода кристаллической решетки, размера зерна и прочностных свойств конденсатов Al-Fe: 1 – период решетки, 2 – размер зерна, 3 – предел текучести, 4 – прямая Вегарда.

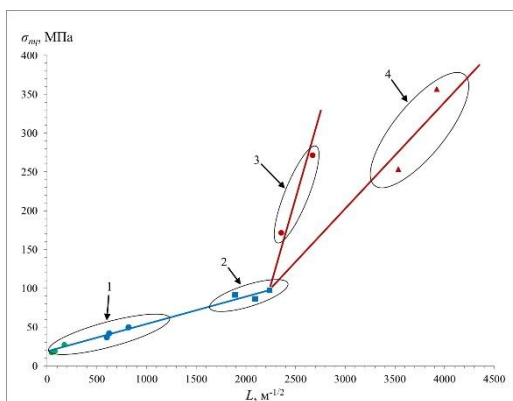


Рисунок 2 - Зависимость Холла-Петча: 1 – литературные данные [3], 2 – конденсат нелегированного Al, 3 – конденсаты Al-Fe до 2 ат.% Fe; 4 – конденсаты Al-Fe свыше 2 ат.% Fe.

Таким образом, изучаемые объекты имеют три различные структурные состояния: однокомпонентные конденсаты; двухкомпонентные однофазные с концентрацией железа до 2 ат.%, границы зерна которых содержат сегрегации железа, предположительно в атомарном виде, так называемые 2D структуры; и наконец, конденсаты содержащие более 2 ат.% Fe, имеющие иную внутризеренную структуру и другое состояние границ зерен. Эти отличительные обстоятельства отражаются на зависимости Холла-Петча представленной на рисунке 4.

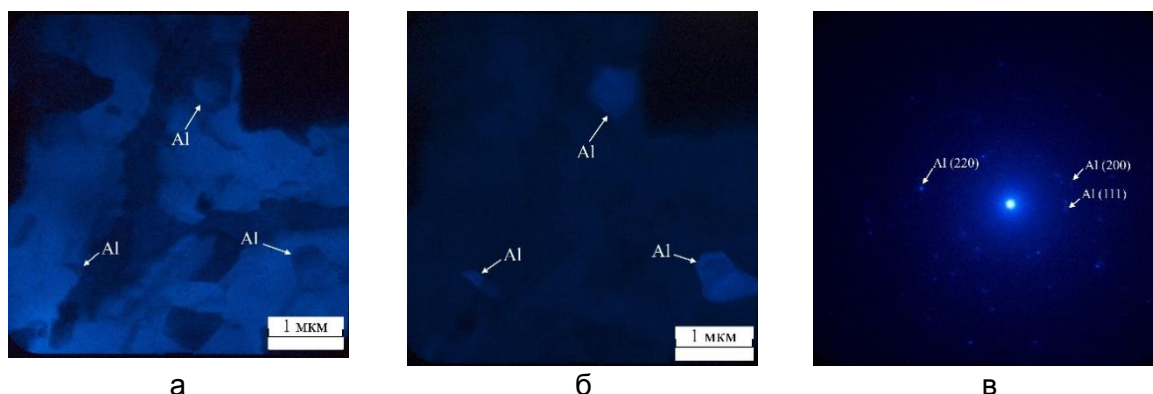


Рисунок 3 - Электроно-микроскопические изображения конденсата алюминия: а) светлое поле; б) темное поле; в) электроннограмма

Величина коэффициента Холла-Петча, определенная для однокомпонентного алюминия, составляет  $0,04 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , что хорошо соответствует литературным данным для высокочистого алюминия, полученного кристаллизацией из расплава. Для конденсатов с содержанием железа до 2 ат.% в виде зернограничных монослойных сегрегаций [1] величина коэффициента Холла-Петча значительно возрастает и составляет  $0,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  (участок 3, рис. 2).



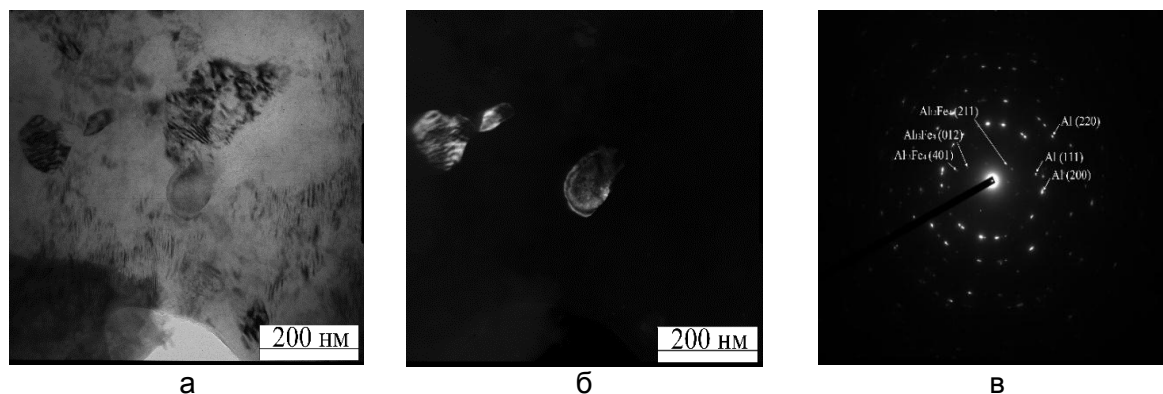


Рисунок 4 - Электроно–микроскопические изображения конденсата Al–1,8 ат. % Fe.  
а) светлое поле; б) темное поле; в) электроннограмма

Дальнейшее увеличение концентрации железа приводит к уменьшению наклона зависимости Холла-Петча и значение коэффициента составляет  $0,14 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Необходимо отметить, что аналогичный эффект наблюдали авторы работы [3], которые оставили без внимания и не изучали возможность формирования зернограничных сегрегаций железа в алюминиевой матрице.

Можно предположить, что формирующиеся при конденсации смеси паров алюминия и железа интерметаллиды в границах зерен приводят к разрушению адсорбционных слоев и в результате величина « $k$ » снижается.

Представленные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Изучена структура и прочностные свойства однокомпонентных и легированных железом конденсатов алюминия.

2. Установлено, что для однокомпонентных конденсатов алюминия соблюдается зависимость Холла-Петча. Величина коэффициента Холла-Петча составляет  $0,04 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Это хорошо соответствует литературным данным, полученных для высокочистого алюминия кристаллизующегося из расплава.

3. Легирование конденсатов алюминия железом до 2 ат.%, приводит к положительному отклонению от зависимости Холла-Петча и увеличивает коэффициент Холла-Петча до  $0,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

4. Конденсаты Al-Fe содержащие железо в границах зерен в виде интерметаллидов имеют значение коэффициента Холла-Петча  $0,14 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , превышающую аналогичную величину для однокомпонентного алюминия, но меньшую по сравнению с конденсатами, имеющие зернограничные сегрегации железа в виде монослоев.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Lutsenko, E.V., Sobol', O.V., Zubkov, A.I.: About modifying influence of iron on aluminum vacuum condensates. J. Nano– Electron. Phys. 7 No 3, 03042 (2015).

[2] Cordero, Z.C., Knight, B.E., Schuh, C.A. Six decades of the Hall–Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals. International Materials Reviews. Vol. 61, No 8. P. 495-512 (2016).

[3] Choi, H. J., Lee, S. W., Park, J. S., Bae, D. H.; Positive Deviation from a Hall-Petch Relation in Nanocrystalline Aluminum. Materials Transactions, Vol. 50, No. 3 pp. 640 to 643 (2009).

## ОСОБЕННОСТИ АЗОТИРОВАНИЯ МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРЯМЫМ ЛАЗЕРНЫМ ВЫРАЩИВАНИЕМ

Балакирев Э.В.<sup>1</sup>, Базалева К.О.<sup>1,2</sup>, Цветкова Е.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Российский университет Дружбы народов,  
117198 Россия, Москва ул. Миклухо-Маклая 6

<sup>2</sup>Московский государственный технологический университет СТАНКИН,  
127055 Россия, Москва, Вадковский пер., 1

<sup>3</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
105005 Россия, Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, к. 1

Технология прямого лазерного выращивания (ПЛВ) из металлического порошка позволяет изготавливать ограниченно сложные заготовки крупногабаритных деталей напрямую, без применения оснасток, в одном технологическом процессе. Часто в таких изделиях ставится задача создания особых свойств в поверхностном слое. Процесс ПЛВ позволяет создавать геометрию с небольшой толщиной стенки, потенциально подверженную короблению в процессе нагрева. Для минимизации возможных короблений в заготовках, получаемых методом ПЛВ предлагается использовать азотирование в тлеющем разряде. Недостатком азотирования является относительно тонкий диффузионный слой, однако на заготовках, полученным методом ПЛВ, можно ожидать формирование слоёв большей глубины, за счёт дефектности структуры [1, 2].

Сравнительный анализ выполнен для мартенситной стали 25X13H2 (химический состав приведён в таблице 1)

Таблица 1 - Химический состав стали 25X13H2, ат.%

Fe	C, %	Cr, %	Ni, %	Mn, %	Cu, %	Ti, %	Si, %	S, %	P, %
Ост.	0,2 – 0,3	12 – 14	1,5 – 2	0,8 – 1,2	< 0,3	< 0,2	< 0,5	< 0,25	< 0,15

Методом ПЛВ, из порошка стали 25X13H2 фракции 80-140 мкм. изготовлены образцы. Параметры процесса приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Основные параметры синтеза на установке ПЛВ

мощность лазера P	800 Вт
скорость перемещения наплавляющей головы V	500 мм/мин
расход порошка Q	3 г/мин
диаметр формирующего поток сопла d	1 мм

На части образцов, полученных методом ПЛВ, проведен высокий отпуск по режиму: температура 700°C время выдержки 5 часов (ПЛВ + ВО).

Эталонный образец изготовлен из стали 25X13H2 после прокатки и улучшения (улучшение: закалка 1030°C, выдержка 1 час, отпуск 700°C, 5 часов).

Азотирование в тлеющем разряде проведено при температуре 540 °С, по схеме 3х запусков по 8 ч. Рабочая смесь в установке: 5 % H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>, при давлении 500 Па.

Эталон имеет структуру сорбита отпуска с твердостью порядка 300 HV<sub>0,1</sub>. Образец ПЛВ, имеет структуру мартенсита с остаточным аустенитом, с твердостью порядка 500 HV<sub>0,1</sub>. Образец ПЛВ + ВО, имеет структуру направленного сорбита с твердостью на уровне эталонной стали.

На рисунке 1 приведены микрофотографии поперечных сечений азотированных слоёв, а на рисунке 2 значения твердости слоев на различных глубинах.

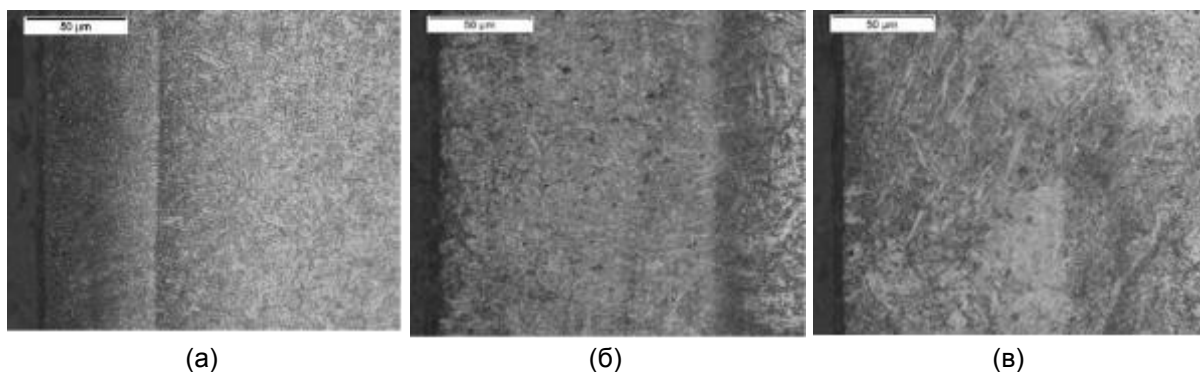


Рисунок 1 - Структура азотированного слоя: а) эталон, б) образец ПЛВ, в) образец ПЛВ+ВО

Из рисунков 1 и 2 видно, что вне зависимости от наличия предшествующей ТО, на стали, полученной методом ПЛВ, формируется диффузионный слой примерно в 2 раза больший по сравнению с эталоном. Твердости слоёв сопоставимы, но твердость слоя на сталях, полученных методом ПЛВ, убывает медленнее чем в эталонной, что должно положительно сказываться на сопротивляемости скалыванию.

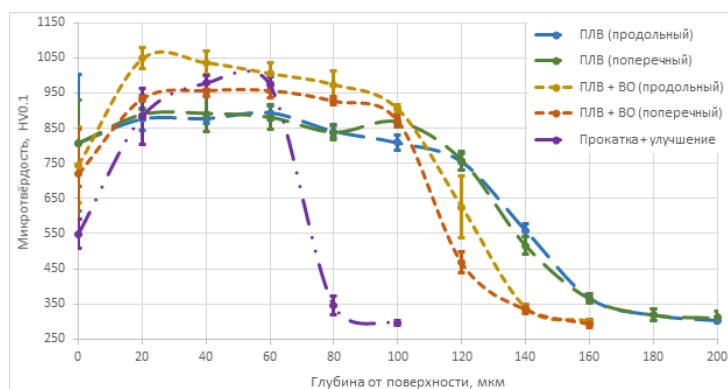


Рисунок 2 - Зависимость микротвердости азотированного слоя от глубины

Высокая твердость слоя обусловлена выделением в слое нитрида хрома ( $\text{CrN}$ ) и  $\gamma'$  нитрида (твердая фаза на основе фазы  $\text{Fe}_4\text{N}$ ), о чём свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа (рисунок 3).

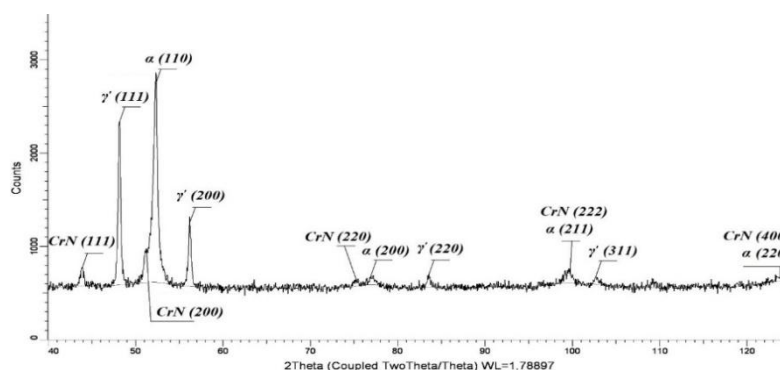


Рисунок 3 - Дифрактограмма азотированного слоя стали 25X13H2.

### Выводы

1. Структура образцов ПЛВ, позволяет поучать азотированный слой большей глубины, по сравнению со слоем полученном на образце из стали полученной по традиционной технологии ( $h_{эфф}$ =140 мкм против 70 мкм после прокатки и улучшения), причем на эффективность не влияет предшествующий азотированию высокий отпуск.

2. Высокая твердость азотированных слоев стали 25X13H2 (максимальная 1035 HV<sub>0,1</sub>) обусловлена выделением в азотированном слое  $\gamma'$  нитрида и высокотвердого нитрида CrN.

3. Микротвердость азотированного слоя в стали, полученной методом ПЛВ, распределена более равномерно и медленнее убывает с глубиной чем в слое на той же стали полученной прокаткой с улучшением.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базалева К.О., Цветкова Е.В., Балакирев Э.В. и др. Термическая стабильность ячеистой структуры аустенитного сплава, формируемой при селективном лазерном плавлении // *Металлы*. 2016. № 3. С. 31 – 39.

2. Малущин Н.Н., Валуев Д.В. Плазменная наплавка и азотирование наплавленных деталей горно-металлургического комплекса // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2012. № 12. С. 105 – 108.

## EFFECT OF IMPURITY SEGREGATIONS ON DELAYED FRACTURE OF MARTENSITIC STEEL

Mishin V. M.<sup>b \*</sup>, Filippov G. A.<sup>a</sup> and Mishin V. V.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow, 105005 Russia

<sup>b</sup>North Caucasus Federal University, Pyatigorsk, 357500 Russia

\*e-mail: mishinvm@yandex.ru

### INTRODUCTION

The strength of grain boundaries of martensitic steels is known to depend on the segregation of embrittling impurities generated as a consequence of the precipitation of impurity atoms onto boundaries during heat treatment. The most dangerous (embrittling) impurities are phosphorus, antimony, and tin [1, 7–9]. The embrittlement of grain boundaries by segregation is the accompanying cause of delayed brittle failure of martensitic steels [1–3, 6, 10].

This work is aimed at quantitative estimation of the decrease in the local strength of grain boundaries in 18Kh2N4VA steel containing martensite during delayed fracture as a function of the volumetric and grain-boundary concentration of phosphorus, tin, and antimony.

### EXPERIMENTAL

The object of research was 18Kh2N4VA steel (0.18 C, 0.25 Si, 0.45 Mn, 4.11 Ni, 1.51 Cr, 1.07 W at %). After addition of impurities to a blend, their actual content in ingots was as follows (at %): phosphorus: 0.003; 0.016, and 0.026; antimony: 0.0005 and 0.007; and tin: 0.012 (according to spectral analysis). Two heat-treatment schedules were applied: quenching from 1000°C in water and heating to 1000°C with subsequent isothermal holding at 860°C, 1 h and quenching in water. The strength of the boundaries of initial austenite grains was varied by addition of various contents of impurities and their precipitation at grain boundaries upon isothermal holding at 860°C, 1 h.

The tests for delayed fracture were performed by concentrated three-point bending using Charpy specimens (10x10x55 mm, notch: 2.0 mm, expansion angle: 45°, bending radius: 0.25 mm) by loading to preset level and holding to failure [4, 5]. The maximum local tensile stresses in front of the notch top were determined using the finite element method. To simulate plastic area where microcrack is nucleated at grain boundary under conditions of deformation confinement, a finite element grid was condensed (Fig. 1), and the local stresses in it were predicted at element grid nodes, including those in front of the stress concentrator tip [4, 5].

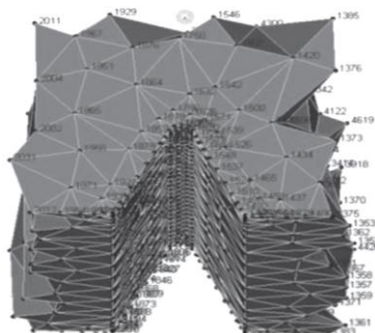


Figure 1 - Simulation of the region in front of top of a stress concentrator in a Charpy specimen using a finite element grid (finite element grid nodes are indicated by numbers).

### RESULTS AND DISCUSSION

The curves of delayed brittle failure in the coordinates nominal stress  $\sigma$ –time to crack nucleation  $\tau_p$  (without consideration for stress concentration) were plotted for 18Kh2N4VA steel containing various amounts of phosphorus, antimony, and tin (Figs. 2a, 3a, 4a). Since the nominal stresses do not reflect the actual local tensile stresses at the point of crack nucleation at a grain boundary, the obtained curves of delayed fracture were replotted in the  $\sigma_{11max}$ – $\tau$  coordinates (Figs. 2b, 3b, 4b). In all cases, a significant decrease in local strength was detected as a consequence of segregation of impurity at the boundaries of initial austenite grains. It was established that, upon increase in the content of intergranular concentration of phosphorus from 0.15 to 12.60%, the local strength of grain boundaries of 18Kh2N4VA steel decreases from 2320 to 700 MPa. Here, isothermal holding at 860°C, 1 h with subsequent quenching significantly increases the susceptibility of steel to delayed fracture in comparison

with quenching from 1000°C. This is stipulated by an increase in the concentration of phosphorus atoms at grain boundaries by approximately 500 times.

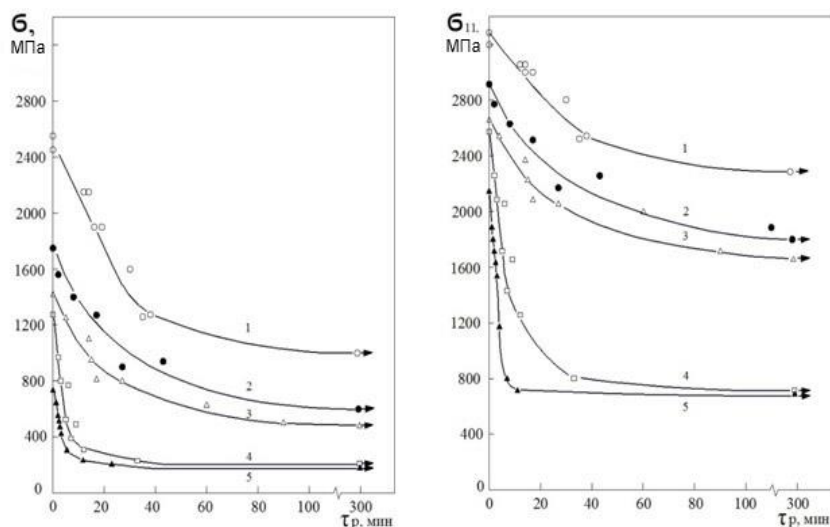


Figure 2 - Time before crack nucleation as a function of (a) nominal and (b) local maximum stress in 18Kh2N4VA steel with a phosphorus content of (1) 0.003, (2, 4) 0.016, and (3, 5) 0.026% under various treatment conditions: (1–3) quenching from 1000°C in water; (4, 5) heating to 1000°C, isothermal holding in 1 h at 860°C, and quenching in water

An increase in the average antimony content from 0.0005 to 0.007% in the steel quenched from 1000°C leads to a decrease in the threshold local stress characterizing local strength of grain boundary from 2320 to 1380 MPa (see Fig. 3b). The susceptibility to delayed fracture of the steel with 0.007% antimony after isothermal holding at 860°C, 1 h and quenching increases in comparison with the steel with 0.0005% antimony. Isothermal holding of the steel with 0.007% antimony leads to a further decrease in the threshold stress from 1380 to 750 MPa. Here, at average antimony content of 0.007%, its concentration at the grain boundaries increases from 0.27 to 1.12% upon variation of the heat treatment schedule: quenching from 1000°C is replaced by heating to 1000°C with subsequent isothermal holding at 860°C, 1 h and quenching [8]. Isothermal holding leads to an increase in the concentration of antimony atoms at austenite grain boundaries by 160 times, which is by four times higher than that in the bulk after quenching from 1000°C [8].

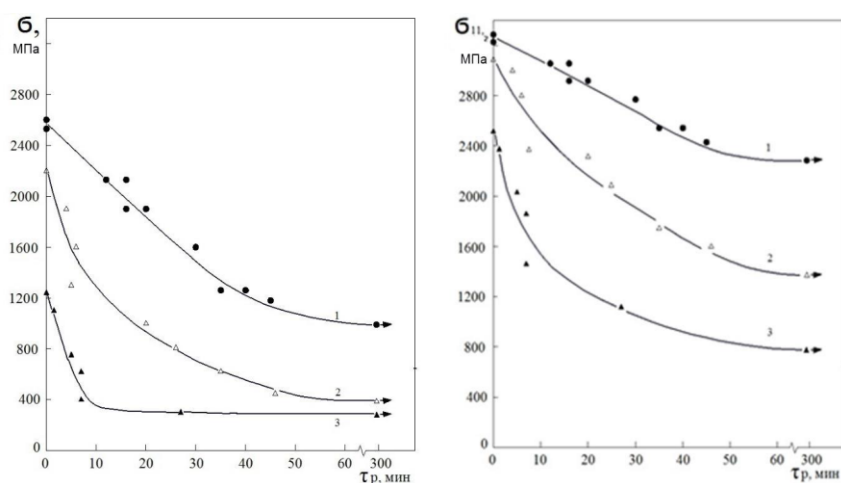


Figure 3 - Time before crack nucleation as a function of (a) nominal and (b) local maximum stress in 18Kh2N4VA steel with antimony content of (1) 0.0005% and (2, 3) 0.007% after various treatment conditions: (1, 2) quenching from 1000°C in water; (3) heating to 1000°C, isothermal holding in 1 h at 860°C, quenching in water

The segregation of tin exerts a weaker effect on the local strength of grain boundaries in comparison with antimony and phosphorus. Thus, the threshold local stress decreases from 1700 to 1150 MPa as a consequence of an increase in the tin concentration on grain boundaries from 0.48 to 1.53% (Fig. 4b). The decrease in intergranular cohesion along the boundaries of initial austenite grains as a consequence of the adsorption tin enrichment of grain boundaries in austenite leads to increased susceptibility of the quenched steel to delayed fracture.



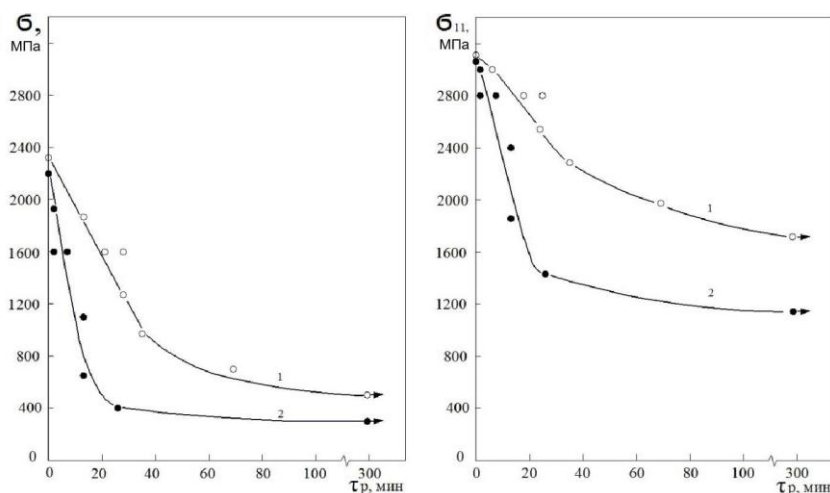


Figure 4 - Time before crack nucleation as a function of (a) nominal and (b) local maximum stress in 18Kh2N4VA steel with tin content of 0.012% after quenching from (1) 1000°C and after (2) heating to 1000°C with subsequent isothermal holding in 1 h at 860°C and quenching in water

### CONCLUSIONS

A lower intergranular concentration of antimony in comparison with phosphorus was found to result in approximately the same decrease in the local strength of grain boundaries. At the same time, under similar heat-treatment conditions, phosphorus more actively reaches the boundaries of initial austenite grains (higher intergranular concentration) in comparison with antimony.

Antimony and tin impurities are less sensitive to segregation at the boundaries of initial austenite grains. However, despite a high phosphorus concentration at grain boundary in comparison with antimony, the antimony-induced decrease in the local strength of grain boundaries is more significant in comparison with phosphorus.

### REFERENCES

1. Y. Komatsuzaki, H. Joo, and K. Yamada, "Influence of yield strength levels on crack growth mode in delayed fracture of structural steels," *Eng. Fract. Mech.*, 75 (3, 4), 551–559 (2008).
2. Y. S. Chun, K.-T. Park, and C. S. Lee, "Delayed static failure of twinning-induced plasticity steels," *Scr. Mater.* 66 (12), 960–965 (2012).
3. I. A. Krutikova, L. M. Panfilova, and L. A. Smirnov, "Analysis of the influence of various factors on delayed fracture of structural fasteners," *Vestn. Magnitogorsk. Gorno-Metall. Univ.*, No. 2, 68–74 (2012).
4. V. M. Mishin and G.A. Filippov, "Kinetic model of delayed fracture of steel," *Probl. Chern. Metall. Materialoved.*, No. 3, 28–33 (2008).
5. V. M. Mishin and G. A. Filippov, "Criterion and physicomechanical property of resistance of steel against delayed fracture," *Deform. Razrushenie Mater.*, No. 3, 37–42 (2007).
6. V. M. Mishin and G.A. Filippov, "Microstructural factors that decrease the local strength of grain boundaries in martensitic steels," *Phys. Met. Metallogr.*, 119 (5), 504–509 (2018).
7. V. I. Sarrak, G. A. Filippov, O. N. Chevskaya, and D. A. Litvinenko, "Adsorption of phosphorus at austenite grain boundaries and propensity of quenched steel to delayed fracture," *Fiz. Met. Metalloved.*, No. 6, 1262–1270 (1979).
8. G. A. Filippov and O. N. Chevskaya, "Segregation of antimony atoms at grain boundaries in austenite and resistance against intercrystalline brittle failure of steel after quenching," *Probl. Prochn.*, No. 11, 94–98 (1982).
9. G. A. Filippov, V. N. Marchenko, D. A. Litvinenko, V. I. Sarrak, and O. N. Chevskaya, "The influence of impurities on intercrystalline strength of 18Kh2N4VA steel after quenching and tempering," *Probl. Prochn.*, No. 2, 114–119 (1980).
10. G. A. Filippov, V. M. Mishin, 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)*. 4, 449–453 (2020).

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ $\gamma$ -ФАЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ СВЕРХБЫСТРЫМ НАГРЕВОМ В СПЛАВАХ FE-CR-NI

<sup>1</sup>Блинова Е.Н., <sup>1</sup>Либман М.А., <sup>2</sup>Петровский В. Н., <sup>1</sup>Пименов Е.В.,  
<sup>1</sup>Филиппова В.П., <sup>1</sup>Шурыгина Н.А.

<sup>1</sup>ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина», Научный центр металловедения и физики металлов, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт», г. Москва, Россия  
[blinova\\_en@rambler.ru](mailto:blinova_en@rambler.ru)

Одним из направлений создания новых структурных состояний в металлических сплавах является использование для реализации тех или иных фазовых превращений термической обработки с применением сверхбыстрого нагрева. В этом случае образующиеся метастабильные фазы могут по своей структуре и уровню физических (механических) свойств существенно отличаться от свойств этих фаз, полученных в равновесном состоянии.

Эффективным способом создания сверхбыстрого нагрева может быть применение при термической обработке лазерного излучения, которое ввиду своих особенностей может обеспечить нагрев до температур 700-800°C за чрезвычайно малое время ~0,01 сек.

В настоящей работе исследовалось влияние термической обработки с применением лазерного излучения на механические свойства и микроструктуру  $\gamma$ -фазы, образующейся при обратном мартенситном превращении в сплавах системы железо-хром-никель аустенитно-мартенситного класса.

Для проведения исследований были выбраны сплавы указанной системы следующего химического состава вес. %: С <0,02; Cr-18,31; Ni-9,65; Si-0,3; Mn-0,032; P-0,004; S-0,006; ост. - Fe. Основанием для выбора именно этого состава было то обстоятельство, что точка  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в этом сплаве лежит ниже 0°C. Следовательно, в сплаве после выплавки и горячей деформации сохраняется структура, соответствующая  $\gamma$ -фазе, а для реализации  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения необходимо использовать холодную прокатку при комнатной температуре с достаточно большими (70%) степенями обжатия. Получение  $\gamma$ -фазы в холоднотемпературных образцах исследованных сплавов, иначе говоря, реализация  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения возможна при нагреве в интервале температур 600-700°C с последующим охлаждением до температур начала  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения.

В нашем случае для получения  $\gamma$ -фазы из исходной деформированной  $\alpha$ -фазы применялся нагрев до указанных температур лазерным излучением с использованием роботизированного комплекса BlackBird, оснащенного роботом фирмы ABB, волоконным иттербиевым непрерывным лазером модели ЛС – 2 с максимальной средней мощностью 2 кВт с длиной волны 1,07 мкм (производство IPG Photonics) и сканирующей оптической системой Line-scan LK690F (производство IPG Photonics). Отметим, что подобная схема получения  $\gamma$ -фазы использовалась ранее для создания градиентных материалов – материалов с заданным распределением физических свойств по длине образца [1-3].

На образцах сплавов, полученных после термической обработки с применением лазерного излучения, проводилось изучение механических свойств методом измерения микротвердости на приборе LECO М 400А, а также исследование микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM200СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ.

На рис.1 приведены результаты измерения значения микротвердости HV образца, подвергнутого термической обработке лазерным излучением. Зависимость микротвердости для термообработанного образца сплава, имеет немонотонный вид, характеризующийся довольно широкой площадкой протяженностью ~ 8мм в центре пятна, полученного вследствие нагрева лазерным излучением. В пределах этой



площадки образец является парамагнитным, то есть содержит в основном,  $\gamma$ -фазу. Области вне пятна имеют ферромагнитные свойства, что свидетельствует о наличии в этих областях  $\alpha$ -фазы. Таким образом, в результате локального лазерного воздействия в образце сформировалась двухфазная макроструктура, состоящая из  $\gamma$  и  $\alpha$ -фаз, а также переходной  $\alpha + \gamma$  области, ширина которой достигает  $\sim 5 - 6$  мм.

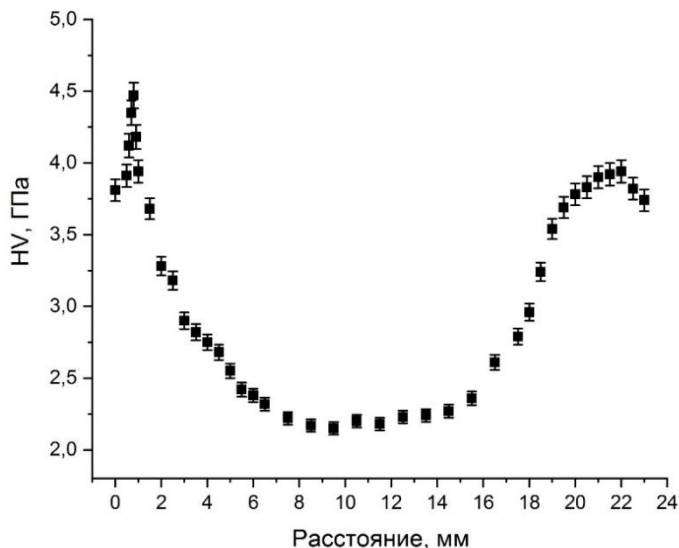


Рисунок 1 - Распределение микротвердости в образце исследованного сплава после термической обработки с применением лазерного излучения

Обращает на себя внимание достаточно высокий уровень значений микротвердости образцов, содержащих  $\gamma$ -фазу, полученную при  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращении под действием сверхбыстрого нагрева лазерным излучением. В принципе, такая величина микротвердости не характерна для исследованных сплавов в состоянии  $\gamma$ -фазы. Этот необычный эффект может быть связан с тем обстоятельством, что при нагреве лазерным излучением в образующейся  $\gamma$ -фазе происходит «наследование» дефектной структуры, характерной для исходной деформированной  $\alpha$ -фазы. Для ответа на этот вопрос нами были проведены электронномикроскопические исследования микроструктуры сплава в состоянии  $\alpha$ -фазы, полученной при холодной деформации с обжатием  $\sim 70\%$  и  $\gamma$ -фазы, полученной из  $\alpha$ -фазы путем сверхбыстрого нагрева до температуры  $700^\circ\text{C}$  с помощью лазерного излучения.

Структура сплава после холодной прокатки представляет собой мартенсит деформации в виде пластин с размерами толщиной от  $\sim 100$  нм до  $\sim 500$  нм и длиной  $\sim 2-3$  мкм (рис.2а). Количество  $\alpha$ -фазы при этом составляет (по данным рентгеноструктурного анализа)  $\sim 90\%$ . После нагрева с помощью лазерного излучения до температур  $\sim 700^\circ\text{C}$  микроструктура образцов является весьма неоднородной. В узкой периферийной зоне термического лазерного воздействия образуется фазонаклепанный аустенит, возникающий в результате обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения и наследующий дефектную структуру мартенсита (рис.2б). Ширина этой зоны составляет  $\sim 1$  мм. Также обнаружены небольшие области фрагментированного аустенита с отдельными мелкими зернами размером, не превышающим  $\sim 0.5$  мкм, возникающими на начальной стадии рекристаллизации. В центральной зоне лазерного воздействия микроструктура образцов достаточно однородна, наблюдаются более крупные зерна аустенита неправильной формы размером до  $\sim 3$  мкм с высокой плотностью дислокаций и большим количеством дефектов упаковки. Такой характер структуры

определяется неоднородным распределением температур внутри зоны термического воздействия.

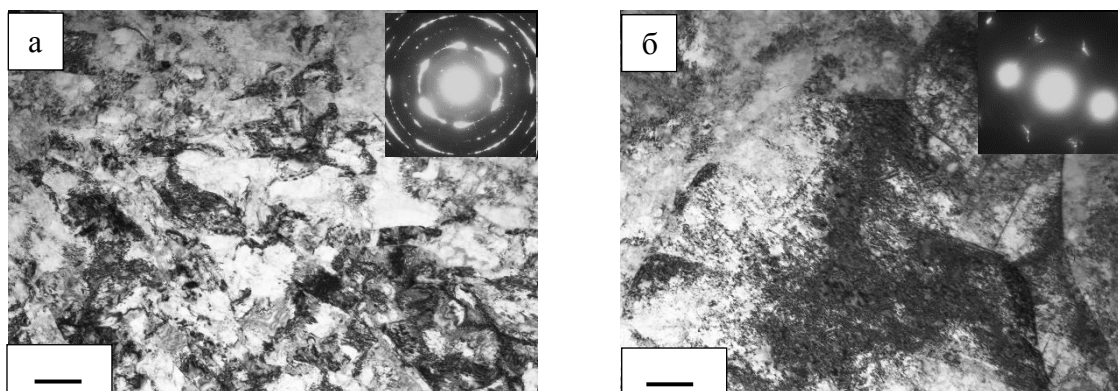


Рисунок 2 - Микроструктура исследованного сплава: а- после холодной прокатки; б- после термической обработки с применением лазерного излучения

Таким образом, можно утверждать, что причиной anomalно высокой микротвердости  $\gamma$ -фазы, полученной в результате сверхбыстрого нагрева, является избыточная концентрация дефектов, наследуемых от исходной деформированной  $\alpha$ -фазы.

***Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 20-08-00591 а).***

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкин М. П., Либман М.А., Эстрин Э. И. Использование фазовых превращений для создания градиентных материалов // *Материаловедение*. 2014. №3. С. 25-28.
2. Андреев А. О., Галкин М. П., Либман М. А. Миронов В. Д., Петровский В.Н., Эстрин Э. И. Применение лазерной термической обработки для создания градиентных материалов на основе системы Fe-Cr-Ni // *МиТОМ*. 2014. №1. С. 50-53.
3. Блинова Е. Н., Глезер А. М., Либман М.А., Эстрин Э. И. Строение переходной зоны мартенсит-аустенит после локального импульсного нагрева мартенсита. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2014. Т.57. №4. С. 8-13.

## Термоупругие напряжения в многослойных материалах

Девойно О. Г.<sup>1</sup>, Пилипчук А. П.<sup>2</sup>, Луцко Н.И.<sup>1</sup><sup>1</sup> Белорусский национальный технический университет,<sup>2</sup> Военная академия Республики Беларусь

Минск, Беларусь

Современные методы лазерной обработки (лазерная наплавка, селективное лазерное спекание/плавление) позволяют формировать многослойные материалы. Данные материалы (функционально-градиентные, ФГМ) обеспечивают повышение эксплуатационных характеристик изделия. Примером многослойного материала является цилиндрическая поверхность [1], полученная чередованием самофлюсующихся сплавов ПГ-СРЗ и ПР-19М-01 (рис.1) в процессе селективного лазерного плавления. Дальнейшим развитием технологии формирования ФГМ являются 2D и 3D мультимодальные покрытия, нанесенных лазерной наплавкой (рис. 2). Данные покрытия характеризуются высокой износостойкостью по сравнению с однородными покрытиями из сплава ПГ-СРЗ при меньшей себестоимости [2].



Рисунок 1 – Внешний вид образца (ПГ-СРЗ, ПР-19М-01)

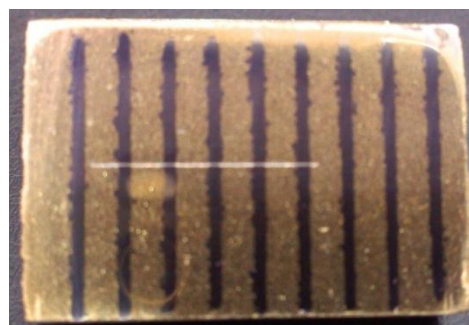


Рисунок 2 – Мультимодальное покрытие (ПГ-СРЗ, ПР-19М-01)

На этапе разработки технологии формирования данных материалов важной задачей является определение внутренних напряжений, возникающих при нагреве разнородных материалов с высокими скоростями. Для решения поставленной задачи в настоящее время широко применяется математическое моделирование, позволяющее определять напряженное состояние нескольких возможных вариантов с последующим выбором оптимального с точки зрения прочности [3,4]. Расчетные методы анализа напряженно-деформированного состояния при лазерной обработке основаны на использовании положений термоупругости и термопластичности. В данной работе выполнен расчет термоупругих напряжений на основе использования решения И.А. Биргера [5,6]:

$$\sigma_{тепл} = E \left( \frac{\int E \alpha_T T dF}{\int E dF} + y \frac{\int E y \alpha_T T dF}{\int y^2 E dF} + x \frac{\int E x \alpha_T T dF}{\int x^2 E dF} - \alpha_T T \right) = E \left( \varepsilon_0 + y \frac{d\varphi_x}{dz} + x \frac{d\varphi_y}{dz} - \alpha_T T \right)$$

Данное решение основано на гипотезе плоских сечений: точки плоскости поперечного сечения после деформации лежат в одной плоскости, что позволяет использовать положение плоскости сечения в качестве показателя деформирования. Формула применима и для тел переменного сечения, возможно определение напряжений в случае, когда появляются пластические деформации (метод переменных параметров упругости) [6,7].

Выполнен расчет термических упругих напряжений, для системы сталь – никель – бронза с последовательным и «шахматным» расположением слоев (рис. 3) для стержня сечением 14\*5 мм., с толщиной каждого слоя 1 мм.

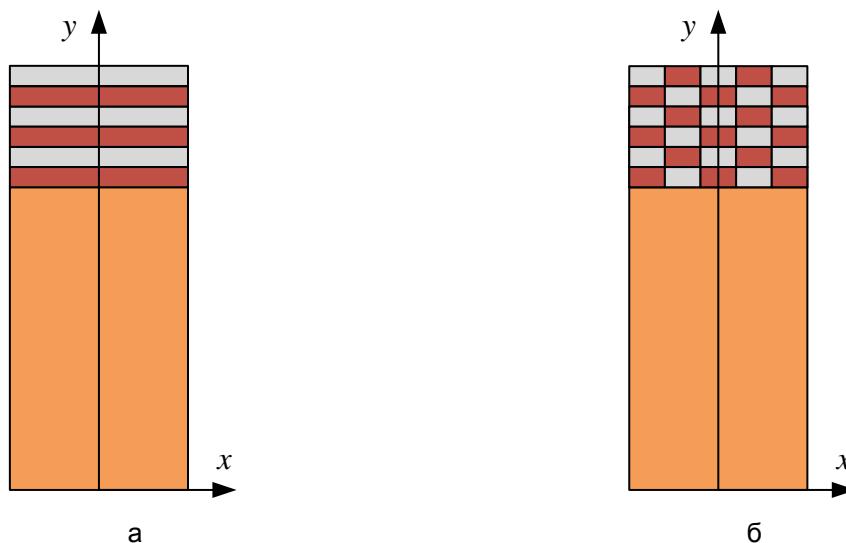


Рисунок 3 – Поперечное сечение системы сталь (orange) – никель (grey) – бронза (red) с последовательным (a) и «шахматным» (b) расположением слоев

В настоящей работе было принято распределение температур для мгновенного линейного источника аналогично работе [7]. Значения модулей Юнга и коэффициента термического расширения выбранных приняты в соответствии с [8].

Результаты расчета напряжений для системы сталь – никель – бронза с последовательным расположением слоев представлены на рисунке 4. На рисунке 4а представлены температурные деформации  $\lambda(x)$  и прямая  $\varepsilon(x)$  соответствующая действительной деформации, на рисунке 4б представлены результаты расчета термоупругих напряжений. Угол поворота сечения в данном случае составил  $0,0349^\circ$ .

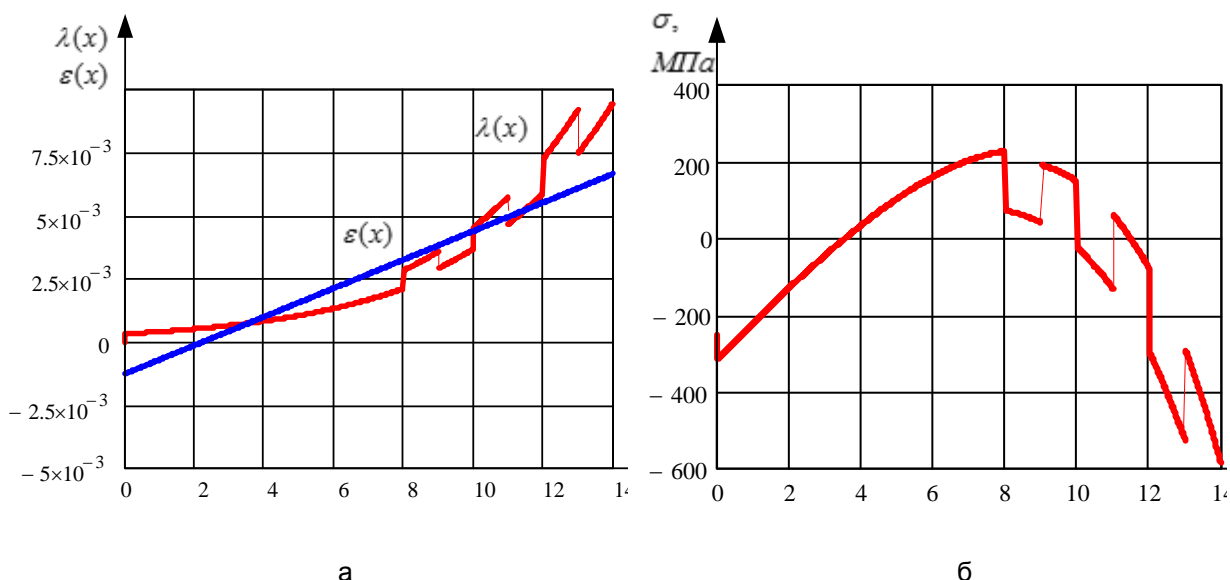


Рисунок 4 – Результаты расчета температурных напряжений для системы сталь – никель – бронза с последовательным расположением слоев

Угол поворота сечения для системы сталь – никель – бронза с «шахматным» расположением слоев составил  $0,0354^\circ$ .

Таким образом, на уровень деформации многослойной пластины можно влиять посредством выбора материала, толщины и расположения слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Формирование градиентных материалов при селективном лазерном спекании / Девойно Д.Г., Девойно О.Г., Жарский В.В., Луцко Н.И., Лапковский А.С. / Сб.науч. трудов Машиностроение. Вып.30, 2017.
2. Feldshtein, Eugene E. On the Features of Composite Coating, Based on Nickel Alloy and Aluminum-Iron Bronze, Processed by Direct Metal Deposition [Электронный ресурс]/ Eugene E. Feldshtein, Oleg Devojno, Marharyta Kardapolava, Nikolaj Lutsko, Justyna Patalas-Maliszewska// Materials. – 2021. – V. 14. – I. 4. – article No 957. – режим доступа: <https://doi.org/10.3390/ma14040957>.
3. Григорьянц, А.Г. Основы лазерной обработки материалов / А.Г. Григорьянц. – М. Машиностроение, 1989. – 304 с.
4. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: справочник / Н. Н. Рыкалин [и др.]. – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с., ил.
5. Биргер И. А. Неравномерно нагретые стержни с переменными параметрами упругости. — В кн.: Расчеты на прочность. Вып. 7. М., Машгиз, 1961, с. 76—109.
6. Биргер И. А., Мавлютов Р. Р. Соппротивление материалов: Учебное пособие.— М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. – 560 с.
7. Рыкалин, Н.Н. Расчеты тепловых процессов при сварке / Н.Н. Рыкалин. – М.: ГНТИМЛ, 1951. – 298 с.
8. Лившиц, Б.Г., Крапошин, В.С., Линецкий, Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов / Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий. – М.: Металлургия. 1980. – 320 с.

## ВЛИЯНИЕ МОЩНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАНТАЛО-НИОБАТОВ И ЦИРКОНА

Бунин И.Ж., Хабарова И.А., Анашкина Н.Е.

ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика  
Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН),  
Москва, Россия, bunin\_i@mail.ru

Актуальность проблемы совершенствования технологии переработки танталониобиевых руд определяется минералогическими особенностями руд редких металлов, такими как непостоянный минеральный, химический и гранулометрический состав, сложные морфометрические характеристики, тонкая вкрапленность рудных минералов с частицами микро- и нанометрического размера (менее 0.074 мм), наличие на поверхности минералов пленок оксидов и гидроксидов железа, нивелирующих их поверхностные физико-химические и сорбционные свойства минералов [1, 2]. В настоящее время в России и в мире интенсивно развиваются нетрадиционные (немеханические) методы физико-химических, электрохимических и электромагнитных импульсных воздействий [3, 4] для повышения эффективности процессов дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов, усиления контрастности структурно-химических и флотационных свойств труднообогатимого минерального сырья. В докладе представлены экспериментальные данные о направленном изменении структурных, физико-химических и флотационных свойств минералов редких металлов – колумбита, танталита и циркона при воздействии мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ [3–5]).

**Материалы и методики исследований.** Исследования проводили на образцах в виде кристаллов и частиц неправильной формы размером от 3 до 0.5 мм колумбита ( $Mn_{0.91}Fe^{2+}_{0.08}Fe^{3+}_{0.01})_{1.00}(Nb_{1.79}Ta_{0.20}Ti_{0.01})_{2.00}O_{6.00}$  и танталита (ниобиевого мангано-танталита —  $(Mn_{0.80}Fe^{2+}_{0.15}Fe^{3+}_{0.05})_{1.00}(Ta_{1.15}Nb_{0.80}Ti_{0.03}Sn_{0.02})_{2.00}O_{6.00}$ ). Кристаллы циркона ( $Zr_{0.85}Hf_{0.03})_{0.88}[Si_{1.00}O_{3.52}(OH)_{0.48}]$  размером менее 300 мкм содержали изоморфную примесь  $Hf^{4+}$  и гидроксильные группы. Подробные данные о химическом составе, морфологических и кристаллохимических свойствах минералов представлены в [1, 2]. Электромагнитную импульсную обработку измельченных до размера от 100 до 63 мкм образцов минералов и специально подготовленных аншлифов размером  $10 \times 10 \times 4.5$  мм проводили на воздухе при стандартных условиях. Продолжительность энергетических воздействий (время обработки  $t_{обр.}$ ) изменяли в диапазоне от 10 до 300 с; электрофизические параметры наносекундных импульсов (длительность импульса ~10 нс, амплитуда импульса ~20 кВ, напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке порядка  $E \sim 10^7$  В  $\times$  м<sup>-1</sup>; частота повторения импульсов ~100 Гц) подробно приведены в [2, 6].

Эффективность воздействия наносекундных МЭМИ на электрохимические, электрические, механические, физико-химические и флотационные свойства минералов оценивали по интенсивности и направленности изменения бесточного электродного потенциала ( $\varphi$ , мВ; метод потенциометрического титрования), электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциал, мВ; электрофоретическое рассеяние света), микротвердости по Виккерсу (HV, МПа; ГОСТ-2999-75, микротвердомер ПМТ-3М, нагрузка на индентор 100 г, время нагружения 10–15 с), гидрофобности поверхности в растворе каприлгидроксамовой кислоты (C8), сорбционной и флотационной активности минералов.

**Результаты и их обсуждение.** Микроструктурные изменения поверхностного слоя минералов редких металлов [2], вызванные *нетепловым* [7] воздействием наносекундных МЭМИ, обуславливали эффективное разупрочнение поверхности и существенное относительное изменение (снижение) микротвердости HV в целом на 29–37 %. Для образцов колумбита и танталита (твердость по шкале Мооса ~5.5–6.5) происходило снижение микротвердости минералов с 992 и 1017 МПа (в исходном

состоянии) до 700.5 и 712 МПа (после воздействия МЭМИ в течение  $t_{обр.}=300$  с) соответственно. Значительное снижение микротвердости наблюдалось в результате электроимпульсной обработки  $t_{обр.}=30-50$  с и составило  $\sim 20\%$ . Для циркона (твердость по Моосу 7–8) существенное относительное снижение микротвердости 32–35% (с 1598 до 1090 МПа) происходило при  $t_{обр.}=100-150$  с.

В результате обработки минералов наносекундными МЭМИ ( $t_{обр.}=100$  с) бесточный электродный потенциал  $\varphi$  танталита сдвигался в область положительных значений на 30–90 мВ в диапазоне изменения рН 2–8, а циркона — уменьшался на 43 мВ (рН 2.1) по сравнению со значениями потенциала минералов в исходном (без обработки МЭМИ) состоянии. В щелочной среде при рН 10 зафиксирована максимальная разница значений ( $\Delta\varphi=\varphi_{puls} - \varphi_0$ ), которая для танталита составила  $\Delta\varphi=90$  мВ. Такой характер изменения потенциала танталита может быть связан с изменением равновесной концентрации свободных носителей зарядов и образованием избыточного числа электронных вакансий (дырок) в условиях воздействия электрических полей высокого напряжения.

Изменение заряда поверхности танталита и колумбита, по всей видимости, создавало более благоприятные условия для закрепления реагента (каприлгидроксамовой кислоты) на минеральной поверхности, что вызывало увеличение флотиремости исследуемых минералов. Обратная картина наблюдалась для циркона: с повышением числа свободных электронов и уменьшением электродного потенциала создавались условия для снижения сорбции реагента на поверхности минерала и уменьшения его флотационной активности.

Наиболее существенные изменения электрокинетического потенциала минералов происходили в результате предварительной электромагнитной импульсной обработки минеральных проб в диапазоне изменения  $t_{обр.}=10-100$  с. Для колумбита и танталита характерно нелинейное изменение  $\zeta$ -потенциала с локальным максимумом в направлении роста отрицательных значений для колумбита при  $t_{обр.}=50$  с и последующим снижением абсолютной величины потенциала при  $t_{обр.}=100$  с. Для циркона установлено антибатное изменение электрокинетических свойств — снижение  $\zeta$ -потенциала при  $t_{обр.}=50$  с и увеличение при  $t_{обр.}=100$  с.

Большее число частиц колумбита, танталита и циркона в исходном (без обработки МЭМИ) состоянии в присутствии каприлгидроксамовой кислоты имели гидрофобную или смешанного типа поверхность. В результате предварительной электромагнитной импульсной обработки минералов в течение  $t_{обр.}=50-100$  с происходило повышение гидрофобности поверхности частиц колумбита и танталита в среднем на 6–9%, по всей видимости, вследствие удаления гидроксогрупп и хемосорбированной воды с поверхности минералов. С увеличением продолжительности электроимпульсного воздействия до 150 с наблюдалось снижение гидрофобных свойств минеральной поверхности практически до исходного состояния.

В отличие от колумбита и танталита с увеличением времени электроимпульсной обработки  $t_{обр.}$  с 10 до 50 с гидрофобность поверхности циркона снижалась в среднем на 1–6% вследствие адсорбции гидроксильных ионов и молекул воды на поверхности минерала. Увеличение  $t_{обр.}$  до 150 с вызывало локальный нагрев минеральных частиц, что, по всей видимости, способствовало удалению с поверхности циркона гидроксильных ионов и молекул воды и приводило к улучшению гидрофобных свойств минерала.

В результате проведенных исследований эффекта направленного изменения физико-химических и технологических свойств минералов редких металлов при воздействии наносекундных МЭМИ экспериментально обоснован рациональный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки минералов ( $t_{обр.}=100$  с), при котором происходило повышение селективности флотационного разделения колумбита и циркона — разница значений извлечения минералов в пенный продукт  $\Delta\epsilon$  до и после обработки МЭМИ составила 11% и 24.5% соответственно. В данных условиях электромагнитных импульсных воздействий при увеличении концентрации флотационного реагента (каприлгидроксамовой кислоты) до 800 мг/л достигались

более высокие показатели флотации рудных минералов — извлечение колумбита и циркона в пенный продукт составило 91 и 59 % соответственно ( $\Delta\epsilon$  — 32%).

Полученные результаты показали принципиальную возможность применения электромагнитных импульсных воздействий для повышения эффективности вскрытия (селективной дезинтеграции, разупрочнения) тонкодисперсных комплексов минералов редких металлов, направленного изменения их структурных, механических, электрохимических, электрических и физико-химических свойств для улучшения технологических показателей флотации при доводке черновых тантал-ниобиевых гравитационных концентратов.

**Исследование выполнено при поддержке РНФ в рамках научного проекта 16-17-10061.**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Чантурия В.А., Чантурия Е.Л., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. и др. // ФТПРПИ. – 2016. – № 4. – С. 142-157.

[2] Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. и др. // ФТПРПИ. – 2017. – № 4. – С. 117-134.

[3] Чантурия В.А. и др. // Горный журнал. – 2017. – № 11. – С. 7-13.

[4] Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Хабарова И.А. // Горный журнал. – 2017. – № 11. – С. 77-83.

[5] Чантурия В.А., Гуляев Ю.В. и др. // Доклады РАН. – 1999. – Т. 366. – № 11. – С. 680-683.

[6] Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Рязанцева М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2019. – Т. 83. – № 6. – С. 738-742;

[7] Бунин И.Ж., Бунин Н.А., Вдовин В.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2001. – Т. 65. – № 12. – С. 1788-1792.



**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД**

**Кузей А.М.<sup>1</sup>, Филимонов В.А.<sup>1</sup>, Якубовская С.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь.

Email: [anatkuzei@mail.ru](mailto:anatkuzei@mail.ru)<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

Повышение физико-химических, прочностных характеристик поверхностных слоев деталей, узлов машин и механизмов обеспечивается различными методами обработки поверхности, а также нанесением покрытий. Так, электрохимические покрытия деталей позволяют изменять химические, электрохимические свойства поверхности деталей машин, что определяет их эксплуатационные показатели, в частности, коррозионную стойкость. Сочетание электрохимических методов с плазменными и термическими позволяет изменять микроструктуры электрохимических сплавов, что обуславливает значительные изменения их физико-химических, прочностных характеристик. Традиционные методы получения электрохимических сплавов не обеспечивают существенного увеличения твердости, прочности, износостойкости вследствие низкого содержания легирующих элементов и наличия в составе сплавов водорода, высвобождение которого при плазменной обработке приводит к образованию пор, отслоению покрытий от основы. Повысить эффективность плазменной обработки электрохимических покрытий возможно при увеличении степени легирования электрохимических сплавов.

В данной работе исследовано создание электрохимических сплавов системы никель-железо-углерод, железо-никель-углерод с повышенной концентрацией углерода (6-10 масс. %) с последующей плазменной обработкой (сверхбыстрый нагрев), что позволяет трансформировать микрокристаллическую структуру в структуру, характерную для дисперсионно-стареющих сплавов на основе пересыщенных твердых растворов. Быстрый (высокоскоростной, 50 – 100 К/с) нагрев позволяет изменять характер межфазовых взаимодействий в металлических системах (сплавах, композиционных материалах) и их взаимное влияние на формирование структуры, физико-механических характеристик сплавов и композиционных материалов. Электрохимические сплавы системы железо-никель-углерод являются неравновесными, и вследствие этого, их нагрев сопровождается изменением зеренной структуры и распадом «твердого раствора» никеля в железе. Присутствие в электрохимическом сплаве железо-никель углерода изменяет характер структурно-фазовых превращений при термообработках (отжигах) сплава: частицы углерода являются эффективными препятствиями процессов коалесценции субзерен и роста зерен. При высокоскоростном нагреве изменяются скорости протекания этих процессов, что позволяет расширить спектр структур сплавов и их физико-механические характеристики. Электрохимические покрытия железо-никель-углерод наносились на подложки из стали марки Ст-45. Плотность тока составляла 15 и 30 мА/см<sup>2</sup>. Толщина покрытий составляла 14 – 16 мкм. Нагрев образцов проводили в индукционной установке при силе тока 200 А и частоте 70 кГц. Температуру поверхности образцов контролировали пирометром Optris СТ 1M/2M. Температура нагрева составляла 975-1000 К, скорости нагрева – 50, 70 К/с. После нагрева образца до температуры 975 К нагрев прекращали, образец извлекали из индуктора и охлаждали в воде. Концентрация никеля в покрытии 12,07 мас. %.

В исходном состоянии электрохимические покрытия, осажденные при плотностях тока 15 и 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , имеют зеренную структуру с размером зерен 1 – 5  $\mu\text{m}$  (рисунок 1). Нагрев подложек с покрытиями со скоростью нагрева 50  $\text{K}/\text{s}$  приводит к изменению микроструктуры электрохимических сплавов железо-никель-углерод (рисунок 2).

Нагрев электрохимических покрытий Fe-Ni-C до 1000 К приводит к увеличению микротвердости покрытий. После нагрева покрытий осажденных при плотности тока 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  до 1000 К со скоростями 30 и 50  $\text{K}/\text{s}$  их микротвердость увеличилась с 2,4 ГПа до 3,7 и 4,3 ГПа соответственно. Микротвердость покрытий осажденных при плотности тока 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$  после нагревов до 1000К увеличилась с 2,1 ГПа до 3,2 и 3,7 ГПа соответственно.

Термическая устойчивость микроструктуры покрытий осажденных при плотности тока 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$  обусловлена высокой концентрацией частиц углерода в покрытии. Отсутствие превращения  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$  при нагреве покрытий можно связывать со структурой электрохимического сплава, в котором углерод присутствует в форме дисперсных частиц. В условиях быстрого нагрева покрытия, растворение частиц углерода в  $\alpha\text{-Fe}$  не обеспечивает достижения его концентрации, достаточной для протекания полиморфного превращения. Микроструктура покрытий железо – никель – углерод, осажденных при плотности тока 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , отличается от микроструктуры покрытий осажденных при плотности тока 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . В покрытиях осажденных при плотности тока 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  углерод присутствует в форме ультрадисперсных частиц в зернах, а не по границам раздела (рисунок 1). Растворение ультрадисперсных частиц углерода в  $\alpha\text{-Fe}$  и приводит к протеканию превращения  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$  в условиях высокоскоростного нагрева.

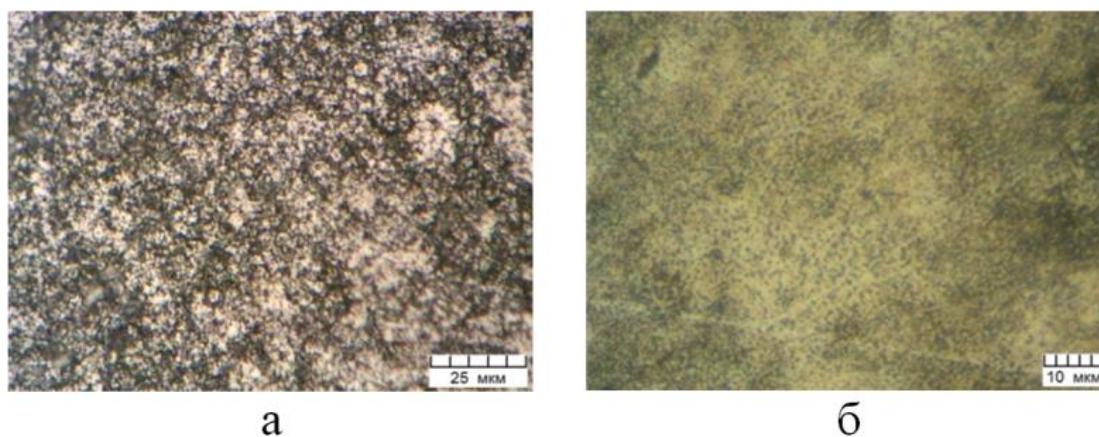


Рисунок 1 – Микроструктура покрытий Fe-Ni-C. Плотность катодного тока,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ :  
а – 15; б – 30

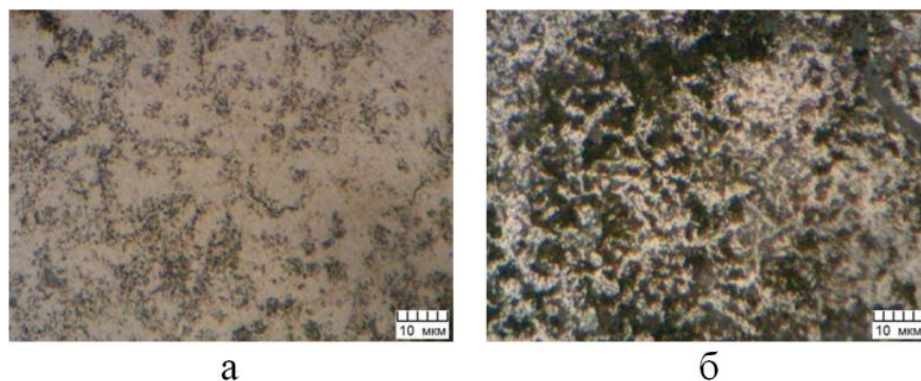


Рисунок 2 – Микроструктура электрохимических покрытий Fe-Ni-C. Скорость нагрева 50 К/с. Температура отжига 1000 К.  
Плотность катодного тока, mA/cm<sup>2</sup>: а – 15; б – 30

Электрохимические покрытия термодинамически неравновесны уже в процессе получения. В то время как в металлургических сплавах неравновесность обусловлена незавершенностью структурно-фазовых превращений, протекающих в процессе охлаждения расплава, а затем отвердевшего сплава, до комнатной температуры, то в электрохимических сплавах неравновесность обусловлена самим методом получения. В связи с этим, термическая обработка электрохимических сплавов позволяет формировать иные типы структур и получать покрытия с более широким спектром физико-механических характеристик при меньших температурах, чем это принято в практике термообработки металлургических сплавов. Особенно привлекательна низкотемпературная (475 – 575 К) термообработка электрохимических покрытий, которую можно рассматривать как искусственное старение сплавов со структурой пересыщенных твердых растворов. В исходном состоянии параметр решетки твердого раствора никеля и углерода в железе составлял 2,8656 Å. Микротвердость покрытия составляла 2,4 ГПа. Отжиг покрытия при 525 К в течение 1, 2, 3 часов сопровождался увеличением микротвердости покрытия. После 1, 2, 3 часов отжига микротвердость покрытия составляла 2,9; 3,6; 4,7 ГПа, соответственно. Параметр решетки твердого раствора никеля и углерода в железе составил 2,8660; 2,8663; 2,8674 Å, соответственно. После отжига в течение 2-х – 3-х часов фазовый состав покрытия представлен твердым раствором никеля в железе (рисунок 3).

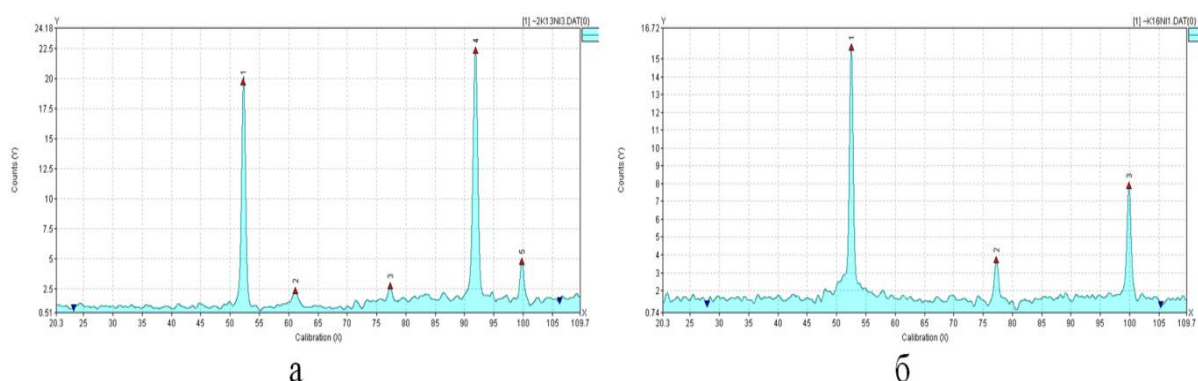


Рисунок 3 – Рентгенограммы электрохимических покрытий Fe-Ni-C. Отжиг при 525 К.  
Продолжительность отжига, час: а – 1; б – 3

Высокоскоростной нагрев подложки с покрытием до 775 К с последующей 10-секундной выдержкой привел к увеличению микротвердости покрытия до 5,6 ГПа. Параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора составляет 2,8678 Å.

Микроструктура покрытий железо-никель-углерод после отжигов при 525 К и нагрева до 775 К представлена зернами твердого раствора, величина которых составляет 2 – 8 мкм (рисунок 4).

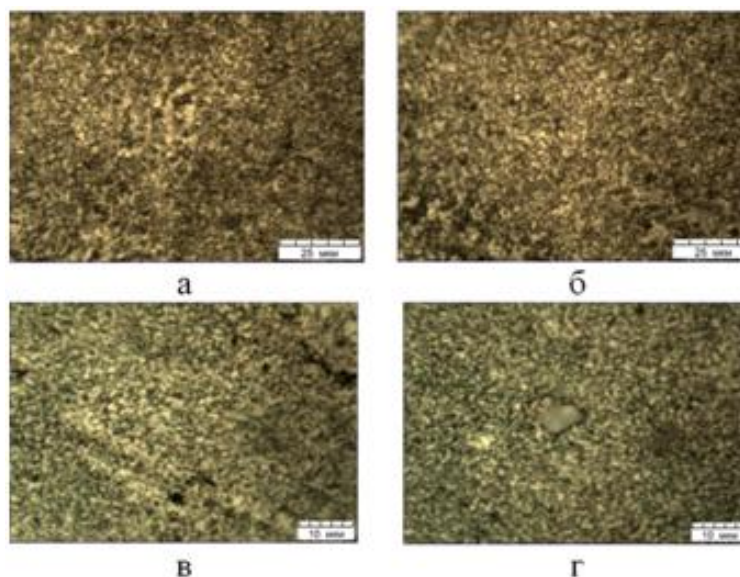


Рисунок 4 – Микроструктура электрохимических покрытий железо-никель-углерод.  
Продолжительность отжига: а, б, в – 1, 2, 3 часа, соответственно; г – 10 сек.  
Температура отжига, К: а, б, в – 525; г – 775

В работе исследованы физико-химические свойства электрохимических покрытий системы никель-железо-углерод и их изменение при «мягкой» термообработке и высокоскоростном нагреве. Термообработка покрытий при 775 К сопровождается повышением микротвердости покрытий (до 4,9-9,1 ГПа) при сохранении исходной зеренной микроструктуры. Термическая устойчивость структуры электрохимических покрытий системы железо – углерод определяется кинетическими и термодинамическими факторами. В области температур меньше температуры фазового превращения  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ , увеличивающего растворимость углерода в железе, устойчивость системы межзеренных границ определяют ультрадисперсные частицы углерода в зернах и на границах зерен.

## DEVELOPMENT OF TI-NB-CU AND TI-NB-AG POWDER METALLURGICAL ALLOYS FOR THEIR APPLICATION AS BIOMATERIALS

Padilla D.<sup>1</sup>, Vicente Á.<sup>1</sup>, Milián L.<sup>2</sup>, Klyatskina E.<sup>1</sup>, Segovia F.<sup>1</sup>, Vinogradova M.<sup>1</sup>

1. *Universitat Politècnica de València. Instituto de Tecnología de Materiales. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia. fsegovia@mcm.upv.es*

2. *Universitat de València. Facultad de Medicina y Odontología, Departamento de Patología. Av. de Blasco Ibáñez 15, 46010 Valencia, lara.milian@uv.es*

**Abstract.** The alloys have been sintered by means of conventional powder metallurgy techniques, which makes it possible to obtain them with very specific percentages of the elements that compose them, very economically. However, they still have diffusion problems and high porosity in the sintered alloys. The microstructural characteristics have been obtained by means of X-ray diffraction tests, optical microscopy, and electron microscopy. The mechanical properties of the alloys have been determined by means of impulse excitation, three-point bending and hardness tests. Corrosion resistance has been analyzed by ion release tests in artificial saliva and electrochemical corrosion tests. Finally, the biocompatibility of the alloys has been verified by cytotoxicity, adhesion, and cell proliferation tests.

The results obtained from the mechanical, corrosion resistance, ion release and biocompatibility tests demonstrate the viability of these Ti<sub>35</sub>NbXCu and Ti<sub>35</sub>NbXAg (X=2, 4, 6) alloys for their possible use as biomedical implants.

**Keywords.** Powder metallurgy, titanium alloys, TiNbCu, TiNbAg, mechanical properties, microstructure, corrosion behavior, ion release, biocompatibility.

**Introduction.** Titanium and its alloys are the most widely used materials to make bone replacement prostheses [1-2]. In particular, the new titanium  $\beta$  alloys that incorporate elements such as niobium, zirconium and tantalum are the most promising for the manufacture of biomedical implants [1-3]. Although  $\beta$  alloys with low elastic modulus, high corrosion resistance and great biocompatibility have been obtained, there is still a high rate of inflammation and infection when implanting these materials in the human body [2-3]. Silver and copper are elements with a high bactericidal power, both being used in the field of medicine to avoid infections [4-7]. In this work, the addition of small amounts of silver or copper in the Ti-35Nb alloy is proposed, in different percentages, to avoid the formation of bacterial biofilms on the implants.

**Experimental procedure.** Ti<sub>35</sub>Nb alloys with different Cu or Ag weight percentages (0, 2, 4 and 6 wt%) were obtained via conventional powder metallurgical process from commercial Ti, Nb, Cu and Ag powders. Elemental powders in appropriate proportions were mixed homogeneously, compacted under pressure of 700 MPa and sintered in HVT 15-75-450 Carbolite vacuum furnace under  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar at a temperature of 825°C and 1300°C for 3h at each. All samples were metallographically prepared wet-ground with 220, 500, and 1000 grit SiC papers, polished until mirror-like finishing with diamond suspension (3  $\mu$ m) and colloidal silica and cleaned in ethanol-acetone mixture ultrasonically for 10 min. The microstructure was observed under a SEM Zeiss AURIGA. A microanalysis was carried out by EDS Oxford Instr. Phase identification was confirmed by X-ray diffraction patterns with a Bruker D2 Phaser diffractometer. Three-point bending tests were carried out by Autograph AG-100 kN Xplus Shimadzu. HV microhardness tests were run by Shimadzu, the impulse excitation – by Sonelastic. Corrosion tests [8] were performed by potentiostat AUTOLAB PGSTAT204 with a three-electrode cell configuration (Ag/AgCl electrode, platinum wire and the investigated alloy) at 37°C. The Fusayama artificial saliva was used as the electrolyte [9]. For ion release tests samples were submerged in Fusayama solution at 37°C for 730 hours. The cytotoxicity, adhesion, and proliferation studies were also carried out.

**Results and discussion.** The compaction and the sintering cycle conditions have led to a good diffusion of Nb in the alloy and also have prevented a sublimation of Cu and Ag that has been demonstrated by electron microscopy EDS analysis (Figure 1).



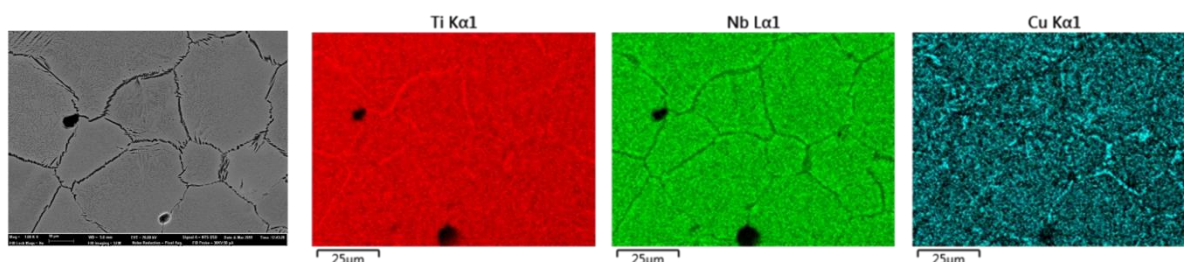


Figure 1 - SEM BSE images and EDS maps of Ti35Nb6Cu

Mechanical properties, porosity, and phase content of the alloys are presented in Table 1. The elastic modulus of the alloys is on average 85 GPa for Ti35NbXCu alloys and 69 GPa for Ti35NbXAg alloys. These values are halfway between the Ti6Al4V alloy (115 GPa) and commercial  $\beta$  alloys such as Ti35Nb7Zr5Ta (55 GPa) [1-2, 9]. The maximum flexural strength, around 400 MPa, and the hardness, over 130 HV, are values that are well below those of the Ti6Al4V alloy, with a maximum resistance of 1500 MPa and a hardness of 300 HV [1-2]. Even so, the mechanical characteristics of the alloys are sufficient to be used as bone substitutes [1-2]. The Ti35NbXAg alloys have better mechanical properties than the Ti35NbXCu alloys, presenting a lower elastic modulus and a higher maximum flexural breaking stress. The addition of Cu increases the elastic modulus and hardness, and decreases the breaking stress of the alloys, being able to conclude that the addition of Cu worsens the mechanical characteristics of the alloys. However, the addition of Ag decreases the elastic modulus, which is beneficial in reducing the stress shielding phenomenon, although it also decreases the breaking stress. In general, the addition of Cu worsens the mechanical characteristics of the alloys. The Ti35Nb, Ti35Nb2Cu and TiNb2Ag alloys have the same porosity (7%) which means that addition of 2% of alloying element has no influence on pores' formation. The increase of Cu content in alloys decreases the porosity to 4-5% while Ag works vice versa (8-10%). The predominant phase in the microstructure of alloys is the  $\beta$  phase (81-82%), but there is a relevant percentage of  $\alpha$  phase, around 18-19% depending on the alloy.

Table 1 - Mechanical properties, porosity, and phase content of the alloys

	TiNb	TiNb2Cu	TiNb4Cu	TiNb6Cu	TiNb2Ag	TiNb4Ag	TiNb6Ag
elastic modulus (GPa)	71	81	84	89	71	68	65
tension (MPa)	454	385	356	336	403	394	373
hardness Vickers (HV)	126	136	139	140	123	122	121

The results of the ion release test indicate that there is a much higher unit release of Ti and Nb (more than 10 times higher) than of Cu and Ag in the alloys. Null Ag release has been obtained in Ti35NbXAg alloys, which would result in non-existent antibacterial activity.

It has been found that the alloys have a good resistance to corrosion (Table 2), similar to different alloys mentioned in [4-7, 9], presenting as the most important characteristic a low corrosion rate ( $V_{corr}$ ). Ti35NbXAg alloys show a behavior less noble than the alloys Ti35NbXCu and the alloy Ti35Nb, being the alloy Ti35Nb4Ag the only one that presents characteristics of resistance to corrosion more similar to these. Without taking into

account the exception of the Ti35Nb4Ag alloy, the corrosion resistance worsens for alloys as the Ag content increases. The same happens if the Cu content is increased.

Table 2 - The summary of the corrosion test data

	TiNb	TiNb2Cu	TiNb4Cu	TiNb6Cu	TiNb2Ag	TiNb4Ag	TiNb6Ag
$E_{OCP}$ (V)	-0.28	-0.27	-0.27	-0.28	-0.20	-0.22	-0.22
$E_{corr}$ (V)	-0.19	-0.24	-0.29	-0.32	-0.29	-0.27	-0.38
$i_{corr}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	11.6	7.6	13.8	29.7	58.8	24.4	16.0
$V_{corr}$ ( $\mu$ m/year)	0.10	0.07	0.12	0.26	0.51	0.21	1.40

The results of the biological tests indicate that although there is a certain level of cytotoxicity, which is logical due to the presence of Cu and Ag in the alloys, this does not prevent the adhesion and proliferation of new cells on their surface.

**Conclusion.** In this study, the Ti35Nb alloys with different Cu or Ag weight percentages (0, 2, 4 and 6 wt%) were successfully produced by conventional powder metallurgy. All the samples were presented by more than 85% of  $\beta$ -phase Ti, characterized as quite homogeneous materials. Ti35NbXAg have superior mechanical properties than Ti35NbXCu while copper-containing alloys demonstrated better corrosion resistance than silver-containing. The minimal release of silver and copper ions greatly reduces the potential bactericidal properties of these alloys, but, however, the content of these metals is quite sufficient to prevent the formation of bacterial biofilms on the materials. Regarding the mechanical properties, all the alloys can be used as biomaterials for implants.

**Acknowledgement.** This work was supported by the *Ministerio Español de Ciencia, Innovación y Universidades* with Grant RTI2018-097810-B-I00, and the EU through FEDER.

#### REFERENCES

1. M. Kaur and K. Singh, Review on titanium and titanium-based alloys as biomaterials for orthopaedic applications, *Materials Science & Engineering*, 2019, 102, 844–862.
2. S. Prasad et al., Biomaterial properties of titanium in dentistry, *Journal of Oral Biosciences*, 2015, 57, 192–199.
3. K.-L. Ou et al., A promising of alloying modified  $\beta$ -type Titanium-Niobium implant for biomedical applications: Microstructural characteristics, in vitro biocompatibility and antibacterial performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 697, 231-238.
4. M. Wen et al., Fabrication of Ti–Nb–Ag alloy via powder metallurgy for biomedical applications, *Materials and Design*, 2014, 56, 629-634.
5. J.-K. Du et. al., Antibacterial Properties and Corrosion Resistance of the Newly Developed Biomaterial, Ti–12Nb–1Ag Alloy, *Metals*, 2017, 7, 566
6. X. Wang et. al., In vivo antibacterial property of Ti-Cu sintered alloy implant, *Materials Science and Engineering*, 2019, 100, 38-47.
7. E. Zhang et. al., A new antibacterial titanium–copper sintered alloy: Preparation and antibacterial property, *Materials Science and Engineering*, 2013, 33(7), 4280-4287.
8. J.C. Zambrano Carrullo et al., Electrochemical corrosion behavior and mechanical properties of Ti–Ag biomedical alloys obtained by two powder metallurgy processing routes, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2020, 112, 104063.
9. L.N. Miotto et al., Surface properties of Ti-35Nb-7Zr-5Ta: effects of long-term immersion in artificial saliva and fluoride solution, *J. Prosthet. Dent.*, 2016, 116, 102–111.

## ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ АДДИТИВНОГО СИНТЕЗА

Протасеня Т.А., Крень А.П., Мацулевич О.В., Гнутенко Е.В.  
Институт прикладной физики НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,  
5657397@gmail.com

Создание функциональных деталей сложной геометрии с помощью 3D-печати в настоящее время востребовано в автомобиле- и машиностроении, образовании, медицине и многих других сферах. Однако изготовление изделий путем наложения и спекания отдельных слоев не гарантирует монолитность готовой конструкции, что зачастую при определенных нагрузках приводит к расслоению. По этой причине в первую очередь под сомнение ставятся прочностные свойства напечатанных 3D-моделей. Наиболее уязвимыми с этой точки зрения являются изделия, полученные по FDM-технологии, т.е. послойно построенные из расплавленной пластиковой нити. Поскольку свойства «сгенерированного» (за счет используемого исходного пластика, технологии и режима печати) материала возможно оценить только уже имея готовую модель, то на сегодняшний день актуальной является задача поиска и развития методов неразрушающего контроля свойств материалов таких изделий.

В настоящее время одним из наиболее интенсивно развивающихся методов неразрушающего контроля является метод динамического индентирования (МДИ). Развитие МДИ и расширение области его применения в отношении неметаллических материалов за последние годы сильно увеличилось. В том числе была установлена эффективность применения метода и при контроле анизотропных материалов [1], однако, исследование свойств материалов, полученных путем применения различных технологий и режимов 3D-печати не проводилось. Очевидно, что использование с этой целью МДИ может позволить оперативно проводить контроль свойств готовых 3D-моделей, и установить не только подходящий вид пластика, используемого для печати, но и подобрать оптимальный режим печати с учетом требуемых прочностных свойств и распределения нагрузки в изделии при эксплуатации.

В качестве объекта исследования были отобраны образцы, выполненные согласно ГОСТ 11262 [2] с 10 периметрами экструдерным соплом 0,4 мм. Печать образцов осуществлялась по FDM-технологии горизонтально по трем направлениям относительно плоскости платформы: продольном, поперечном и под углом 45° (рисунок 1). В качестве филамента для печати использован SAN-пластик диаметром 1,75 мм, содержащий углеволокно длиной не более 200 мкм.

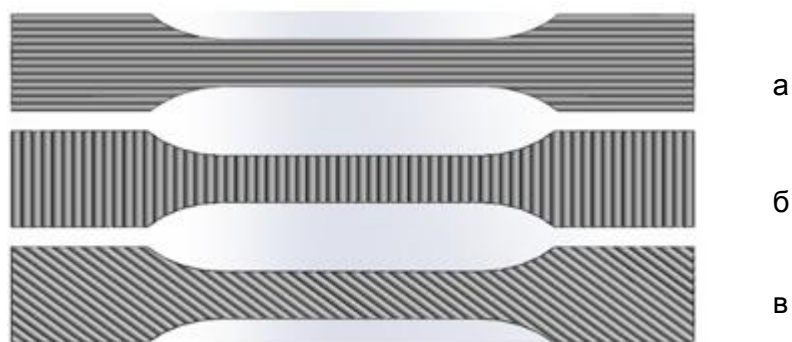


Рисунок 1 – Внешний вид образцов, изготовленных разными способами 3D-печати:  
а – продольное направление печати, б – поперечное, в – под углом 45 °

Предварительные исследования образцов на растяжение согласно [2] проводились на испытательной машине MTS Criterion 43 со скоростью нагружения



2 мм/мин. Испытанию подвергались 15 образцов (по 5 образцов каждого направления печати). Результаты стандартных разрушающих испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний образцов на растяжение

№ образца	Продольное направление печати		Печать под углом 45°		Поперечное направление печати	
	$\sigma_{рм}$ , МПа	$E$ , ГПа	$\sigma_{рм}$ , МПа	$E$ , ГПа	$\sigma_{рм}$ , МПа	$E$ , ГПа
1	30,70	3,11	27,20	1,59	18,10	1,42
2	31,60	2,77	26,70	1,66	15,30	1,46
3	32,40	1,94	26,40	1,64	16,80	1,51
4	36,30	3,03	24,40	1,69	16,70	1,42
5	31,40	2,84	26,10	1,60	16,90	1,38
Средне	32,48	2,94	26,16	1,63	16,76	1,44

Анализ полученных данных – измеренного предела прочности при растяжении  $\sigma_{рм}$  и модуля упругости  $E$  – в первом приближении свидетельствует о наличии анизотропии свойств материалов образцов. При этом наибольшими прочностными и упругими характеристиками обладают образцы с продольным направлением печати, наименьшими – с поперечным. На первый взгляд прослеживается сходство с армированными непрерывными волокнами анизотропными композитами, но в случае исследуемых образцов использован один исходно анизотропный материала. Поэтому логично предположить, что полученные результаты продольно напечатанных образцов могут быть лишь свидетельством лучшей межслоевой адгезии и являются оценкой качества технологии и способа печати, а не характеристикой полученного таким образом материала.

Для проверки выдвинутой гипотезы предложено провести ударное нагружение образцов каждого вида клиновидным индентором (массой 4 г, шириной 2,4 мм) с предупредной скоростью 3 м/с в продольном и поперечном направлениях относительно плоскости образца (рисунок 2а и б). Данная схема нагружения может позволить однозначно установить наличие (либо отсутствие) анизотропии материалов образцов.

Для реализации процесса динамического нагружения была разработана экспериментальная установка, структурная схема которой приведена на рисунке 2в.

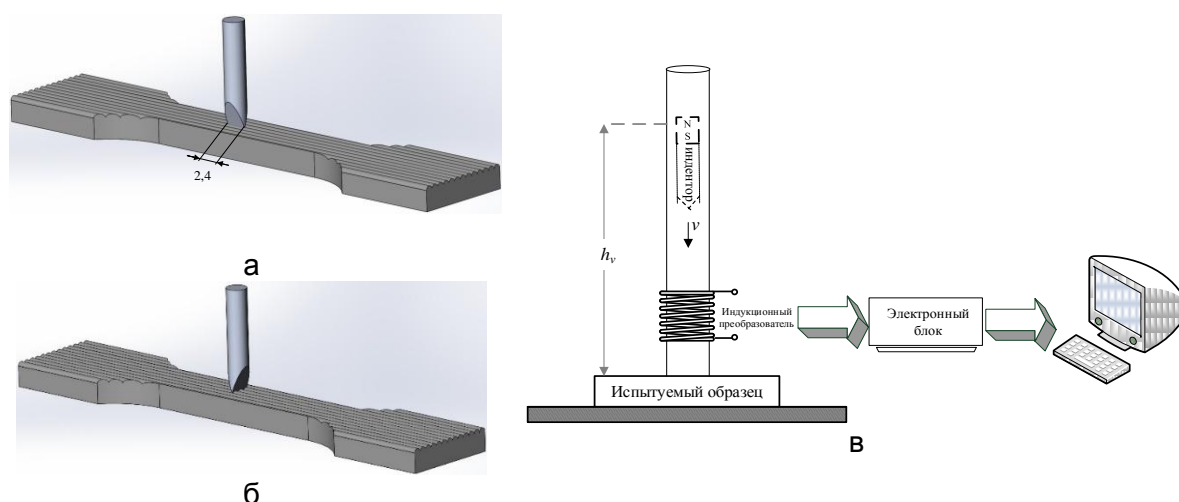


Рисунок 3 – Схема нагружения образца клиновидным индентором при ориентации клина вдоль (б) и поперек (в) плоскости образца, и структурная схема экспериментальной установки (в)

Первичной измерительной информацией индукционного преобразователя установки является скорость изменения магнитного потока, который создается закрепленным на инденторе постоянным магнитом при его перемещении относительно

преобразователя. Величина предударной энергии индентора зависит от начальной высоты падения индентора  $h_v$  и определяется исключительно гравитацией, т. е. в момент удара на индентор действуют только сила тяжести и силы сопротивления материала испытуемого образца.

Реализуя описанную схему нагружения и проведя анализ измерительной информации согласно ранее разработанной методике [1] были получены следующие значения динамической твердости  $H_d$  и модуля упругости  $E_d$  образцов (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты измерения физико-механических характеристик образцов МДИ

№ образца	Продольное направление печати				Печать под углом 45°				Поперечное направление печати			
	Клин вдоль образца		Клин поперек образца		Клин вдоль образца		Клин поперек образца		Клин вдоль образца		Клин поперек образца	
	$H_d$ , МПа	$E_d$ , ГПа	$H_d$ , МПа	$E_d$ , ГПа	$H_d$ , МПа	$E_d$ , ГПа	$H_d$ , МПа	$E_d$ , ГПа	$H_d$ , МПа	$E_d$ , ГПа	$H_d$ , МПа	$E_d$ , ГПа
1	195	1,40	218	1,42	141	0,98	142	0,99	142	1,09	145	1,01
2	183	1,21	199	1,36	139	1,06	143	1,03	133	1,10	154	1,11
3	194	1,29	189	1,35	144	1,08	140	1,04	160	1,10	166	0,91
4	186	1,38	193	1,40	143	1,09	144	0,97	138	1,12	159	0,94
5	187	1,35	196	1,38	142	1,01	141	1,06	135	1,00	150	0,93
Средне	189	1,33	199	1,38	142	1,04	142	1,02	142	1,08	155	0,98

Результаты исследований показали качественное соответствие  $H_d$  и  $E_d$  образцов, измеренных МДИ, значениям  $\sigma_{рм}$  и  $E$ , установленным в ходе стандартных испытаний. Полученные данные свидетельствуют о достаточной чувствительности МДИ для контроля свойств материалов, полученных путем аддитивного синтеза. В тоже время для образцов с продольным и поперечным направлением печати результаты индентирования клином вдоль плоскости образца не имеют существенного отличия с результатами контроля при поперечной ориентации клина, что говорит об отсутствии анизотропии их свойств. Также ожидаемый результат был получен при динамическом нагружении образцов, напечатанных под углом 45°, т.е. в данной схеме нагружения результат по всем направлениям индентирования примерно одинаковый. Полученные результаты являются основанием для дальнейших исследований по установлению оптимальных параметров индентирования (формы и размера наконечника индентора, величины предударной энергии) и разработки методик контроля материалов и готовых изделий, полученных путем 3D-печати.

**Работа выполнена в рамках Национальной программы стипендий для молодых ученых при финансовой поддержке Всемирной федерации ученых (World Federation of Scientists National Scholarship Programme)**

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Крень, А.П. Повышение информативности контроля анизотропных углеродных материалов методом низкоскоростного ударного индентирования / А.П. Крень, Т.А. Протасеня, В.А. Рудницкий // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2014. – Том 19, № 3. – С. 88-94.
2. Пластмассы. Метод испытания на растяжение: ГОСТ 11262-80. – Взамен ГОСТ 11262-76; введ. 01.12.80. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 16 с.

**ИССЛЕДОВАНИЯ 2Д СЛОЕВ  $MoS_2$ , ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНО-ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ****Петросян С.Г.<sup>1,2</sup>, Хачатрян А.М.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения*<sup>2</sup>*Российско-Армянский (Славянский) университет, Ереван, Армения**\*e-mail: [stepan.petrosyan@rau.am](mailto:stepan.petrosyan@rau.am)*

В отличие от графена, квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов, такие как, например,  $MoS_2$ ,  $WS_2$ , обладают конечной и оптимальной шириной запрещенной зоны для использования в новом семействе полупроводниковых приборов [1]. Благодаря простой возможности, а именно с помощью подбора числа атомных слоев в тонкой пленке управлять многими его свойствами (шириной запрещенной зоны, структурой энергетических зон, плотностью свободных носителей тока, типом проводимости, долей поверхностных атомов и т.д.), квазидвумерные слои дихалькогенидов переходных металлов, а также гомо- и гетеро-переходы на их основе могут стать перспективными материалами для создания прозрачных и гибких электронных устройств, оптической коммуникации в компьютерах нового поколения и других изделий наноэлектроники и оптоэлектроники [2,3].

В данной работе приводятся результаты по росту и исследованию свойств монослойных и многослойных пленок  $MoS_2$ , осажденных методом импульсно-лазерного осаждения (ИЛО) на стеклянных подложках. Обнаруженные особенности тонких пленок  $MoS_2$  свидетельствуют об эволюции всех структурных, электрических и оптических свойств таких материалов с ростом числа атомных слоев.

Пленки были выращены путем испарения мишени, представляющей собой прессованную таблетку из порошков  $MoS_2$  и  $S$ , взятых в таком весовом соотношении, чтобы в мишени атомное соотношение  $Mo:S$  составило 4:1.

В спектрах рентгеновской дифракции полученных пленок, толщиной в 4.7 нм (7 атомных слоев) и мишени, из которой были осаждены пленки, выделяются четко выраженные дифракционные пики при  $2\theta = 14^\circ$ , характерные для кристаллографической плоскости (002) как объемного материала  $MoS_2$ , так и для пленок, состоящих из нескольких его атомных слоев [4], что свидетельствует об одном и том же фазовом составе мишени и выращенных пленок.

В спектрах комбинационного рассеяния (рис.1) обычно четко выделяются два пика рассеяния в интервалах  $(375-380) \text{ см}^{-1}$  и  $(400-405) \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют колебательным модам  $E_{2g}^1$  и  $A_{1g}$ , соответственно [5]. Экспериментально установлено, что в зависимости от числа монослоев в пленке изменяется интенсивность межслойного взаимодействия в  $MoS_2$ , причем с уменьшением числа монослоев в материале для  $E_{2g}^1$  моды наблюдается красный сдвиг, а для  $A_{1g}$ - голубой сдвиг. В результате разность в пиках комбинационного рассеяния зависит от числа монослоев и она может послужить показателем перехода от многослойной пленки к монослойной. Если для пленки с толщиной более чем 10 атомных слоев эта разность составляет  $25,4 \text{ см}^{-1}$ , что практически совпадает со случаем объемного материала, то в случае монослойного материала она уменьшается до  $20,1 \text{ см}^{-1}$  [6].

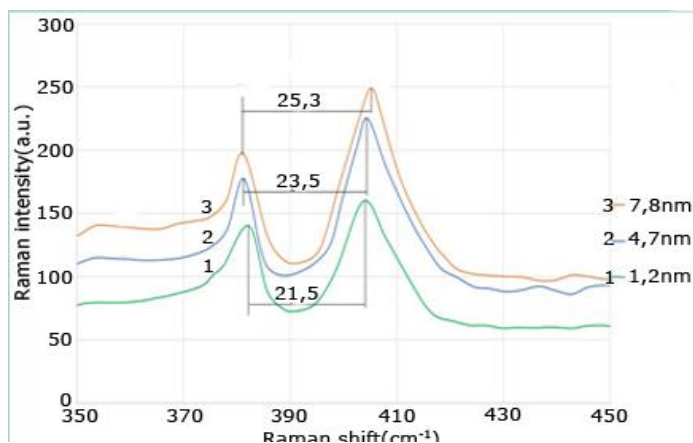


Рисунок 1 - Спектры комбинационного рассеяния пленок  $MoS_2$  разной толщины, выращенных на стеклянных подложках

Изменение электронной структуры ультратонких слоев  $MoS_2$  в зависимости от числа монослоев и при переходе от многослойного (объемного) полупроводника  $MoS_2$  с непрямой запрещенной зоной (шириной 1,2 эВ) к атомарно тонким пленкам, материал становится прямозонным, ширина запрещенной зоны увеличивается до 1,8-1,9эВ, отражается и на спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции.

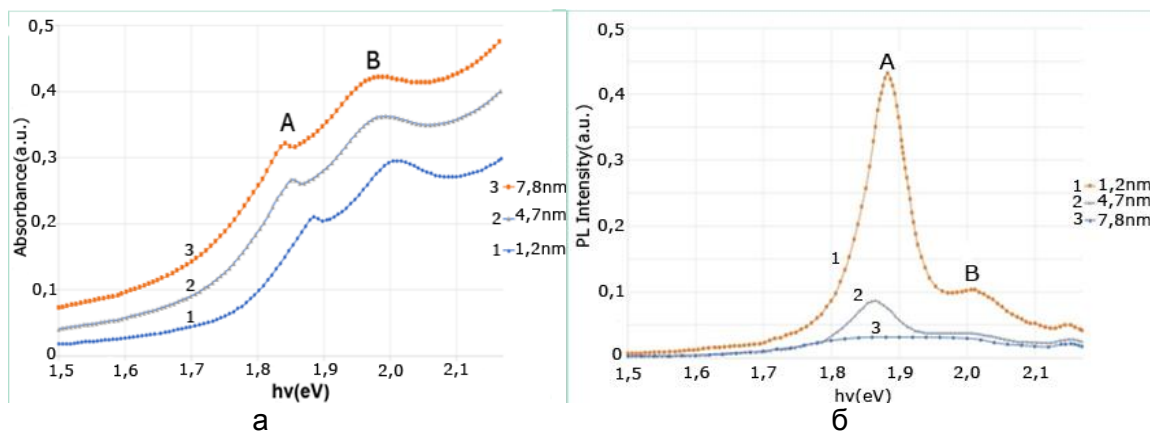


Рисунок 2 - Спектры оптического поглощения (а) и фотолюминесценции (б) пленок  $MoS_2$  разной толщины, снятых при комнатной температуре.

На рис.2(а) представлены измеренные при комнатной температуре спектры поглощения пленок  $MoS_2$ , имеющих толщину 1,2 нм (2 монослоя), 4,7 нм (7 монослоев) и 7,8 нм (12 монослоев). Видно, что в области энергии фотонов меньше 1,7 эВ поглощение меньше 15%, причем с уменьшением толщины пленок до 2 монослоев поглощение становится меньше 5%. Для всех пленок наблюдается рост поглощения в области 1,8÷ 2 эВ, причем выделяются два перехода, обычно обозначаемые как *A* и *B* [7,8]. Эти максимумы соответствуют прямым экситонным переходам, между двумя спин-орбитально отщепленными максимумами валентной зоны и минимумом зоны проводимости в точке *K* зоны Бриллюэна [9,10]. Сравнение спектров показывает, что при уменьшении толщины слоев вплоть до атомных размеров характер энергетических зон в точке симметрии  $K(K')$  зоны Бриллюэна и оптических переходов между ними сохраняется. По мере увеличения числа атомных слоев и перехода к объемному  $MoS_2$  наблюдается лишь длинноволновый сдвиг спектров и увеличение абсолютного значения поглощения света. Разность в энергиях указанных переходов составляет около 0,15÷0,17 эВ, что соответствует теоретическому значению расщепления валентных зон в точке *K* зоны Бриллюэна

[10]. Такие же закономерности проявляются и в спектрах фотолюминесценции этих же образцов, представленных на рис.2(б).

В зависимости от режимов осаждения слои могут содержать вакансии или избыток атомов серы, проводящие к проводимости *n*- или *p*- типов, соответственно.

Таким образом, методом ИЛО были синтезированы атомарно тонкие (монослойные, бислойные и многослойные) пленки  $MoS_2$ . Путем вариации числа импульсов можно получить сплошные, монослойные и многослойные пленки с поперечными размерами до сантиметров, оптические и электронные свойства которых сильно зависят от числа атомных слоев. В пределе толщин в один-два монослоя материал становится прямозонным, причем оптическое поглощение и фотолюминесценция даже при комнатной температуре обусловлены генерацией и рекомбинацией двумерных экситонов с энергией связи порядка 0,45 эВ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. X. C. Duan , C. Wang, A. Pan, R. Yu, Chem. Soc. Rev., 44, 8859 (2015).
2. E. Singh, P. Singh, K.S.Kim, et.al. ACS Mater. Interfaces, 11, 11061 (2019).
3. A. Rai , H. C. P. Mowva , A. Roy, et al., Crystals 8, 316 (2018).
4. S.S. Chou , De M., J. Kim ,et al., J. Am. Chem Soc., 135, 4584-4587 (2013).
5. R. Ganatra , Q. Zhang, ACS Nano, 8, 4074 (2014).
6. G. Siegel, V.P. VenkataSubbaiah, et al.APL Materials, 3, 056103 (2015).
7. S. A., Sun L., Zh. Y., Li T.,et.al., Nano Lett. 2010, 10 , 1271-1275.
8. W. G., Gerber I.C., D.Bouet , Lagarde D., et al., 2D materials 2015, v. 2, 045005.
9. K.F. Mak , C. Lee , J. Hone ,et al. , Phys.Rev.Lett., 2010, 105, 136805 .
10. E.S. Kadantsev, P. Hawrylak, Solid State Comm., 2012, 152, 909.

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО СПЛАВА $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$ В ПРОЦЕССЕ ИПДК

Базлов А.И.<sup>1,2</sup>, Пархоменко М.С.<sup>2</sup>, Убийвовк Е.В.<sup>1</sup>, Гундеров Д.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербурга, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа, Россия  
bazlov@misis.ru

Металлические стекла – класс материалов с уникальными физическими и механическими свойствами [1]. Наиболее распространены металлические стекла на основе циркония [2], за счет их высокой стеклообразующей способности, высокой прочности и относительно высокой пластичности при сжатии [3]. Являясь метастабильными материалами, металлические стекла претерпевают кристаллизацию при нагреве [4].

Интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) – метод, позволяющий за счет мягкости схемы деформации, деформировать трудно деформируемые материалы [5]. В процессе ИПДК, в структуре металлического стекла могут происходить значительные изменения, такие как образование большого количества свободного объема [5,6], кластеризация [7], и нанокристаллизация [8]. Более того, использование ИПДК позволяет получать объемные образцы из аморфной ленты [9], что делает данный метод привлекательным для формирования объемных металлических стекол из сплавов с низкой стеклообразующей способностью.

Работа посвящена исследованию эволюции структуры лент аморфного сплава  $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$  в процессе ИПДК.

Сплав состава  $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$  (ат.%) был выплавлен из смеси чистых (не менее 99,9%) элементов в вакуумной дуговой печи в атмосфере очищенного титаном аргона. Образцы лент толщиной около 40 мкм и около 1 мм шириной были изготовлены методом закалки расплава на вращающийся медный диск.

Процесс ИПДК был проведен в две стадии. Первая стадия была проведена на плоских бойках диаметром 20 мм при давлении 6 ГПа и 0,5 оборотах наковален, при скорости вращения 1 об/мин, при комнатной температуре. Данная стадия была необходима для формирования компактного материала из аморфной ленты. На второй стадии часть полученного 20 мм диска была подвергнута процессу ИПДК на бойках диаметром 10 мм при давлении 6 ГПа на 2 и 5 оборотов.

Структура сплавов была исследована с использованием методов рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Термические свойства сплавов были измерены с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Микротвердость сплавов измерялась при нагрузке 980 мН.

На рисунке 1 представлены дифрактограммы, ДСК кривые сплавов, и значения микротвердости сплавов в литом состоянии и после ИПДК. Структура сплавов во всех состояниях была рентгеноаморфной. При этом наблюдаются значительные изменения в характере кристаллизации сплавов до и после ИПДК. На кривой ДСК сплава в литом состоянии отчетливо наблюдается два отдельных экзотермических пика. С увеличением числа оборотов наковальни, наблюдается перераспределение интенсивностей пиков между собой. Так же можно наблюдать сдвиг температуры первого пика в большую сторону, а температуры второго пика, наоборот, в меньшую.

Наблюдаемые изменения могут быть объяснены структурными изменениями, происходящими в процессе ИПДК. В тоже время наблюдается рост микротвердости сплава после ИПДК. При этом, наибольшее изменения происходят уже после 0,5 оборотов наковальни.

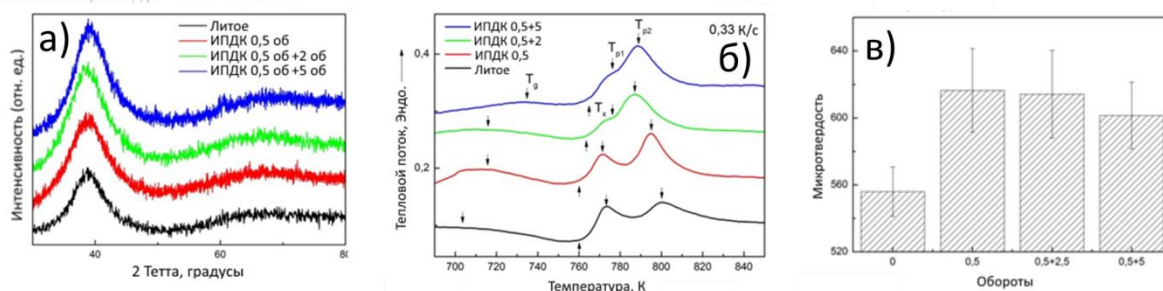


Рисунок 1 – Дифрактограммы (а), ДСК кривые (б) и микротвердость (в) сплава  $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Fe_5Al_{10}$  в литом состоянии и после ИПДК

Для установления причин наблюдаемых изменений были проведены исследования структуры ПЭМ. На рисунке 2 представлены микроstructures сплава в различных состояниях. ИПДК приводит к значительным изменениям в структуре материала. После 0,5 оборотов, наблюдается формирование областей химической неоднородности. Более того, наблюдаемые области имеют комплексную структуру, в центре наблюдаемых областей наблюдается упорядоченная область – нанокристалл. В тоже время изменения структуры так же можно наблюдать и с остаточной аморфной матрице – она выглядит неоднородной. Наблюдаемый контраст может быть связан с формированием областей фазового расслоения, без образования нанокристаллов.

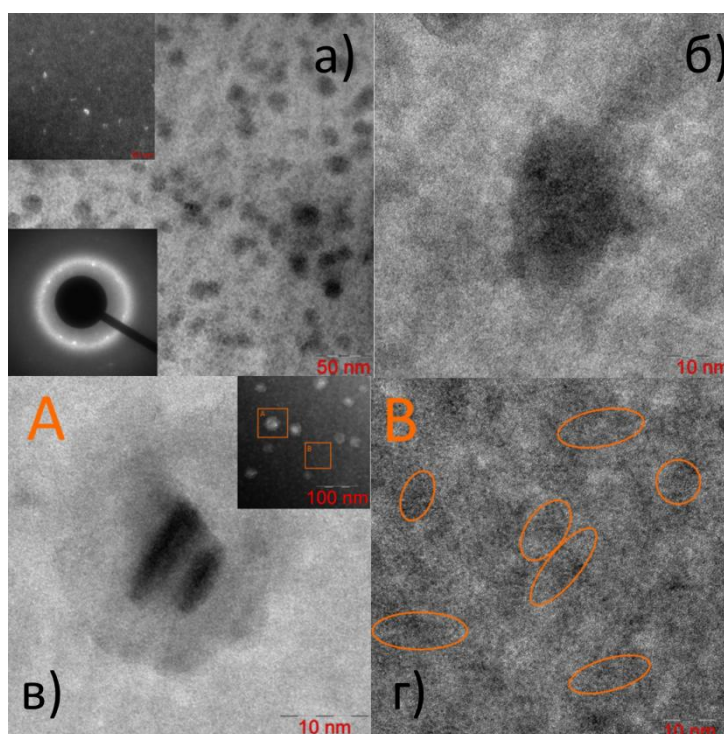


Рисунок 2 – (а) Светло-польное изображение ПЭМ (вставки дифракционная картина и темнопольное изображение, (б,в,г) ПЭМ высокого разрешения (вставка на в) – темнопольное изображение с кольцевого детектора), (а,б) 0.5 и (в,г) 2.5 оборота ИПДК.

С увеличением числа оборотов, наблюдаются дальнейшие изменения в структуре материала. На темнопольном изображении, полученном с использованием кольцевого детектора, четко видно изменение химического состава вокруг сформировавшихся нанокристаллов. В сформированном гало наблюдается зарождение и рост новых нанокристаллов. Более того, остаточная аморфная матрица имеет неоднородную структуру. Наблюдается формирование нанокристаллов размером, не превышающим 5 нм.



Наблюдаемые изменения в структуре приводят к изменению химического состава аморфной матрицы, что в свою очередь приводит к изменениям в процессе кристаллизации. Ранее в сплавах системы Zr-Cu-Al-Fe, наблюдалось формирование в структуре фазового расслоения при термической и термомеханической обработке. В данном случае наблюдается формирование областей богатых медью. В сплавах этой системы увеличение содержания соотношения Zr/Cu приводит к росту термической стабильности сплавов [10]. Таким образом, формирование областей богатых медью приводит к увеличению содержания циркония в аморфной матрице. Такое перераспределение элементов приводит к повышению термической стабильности сплава. Применение методов ИПДК к аморфному сплаву  $Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al_{10}Fe_5$  приводит к матрица/нанокристалл.

**Работа поддержана финансированием в рамках гранта РФФИ №19-33-60078.**

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. ASHBY, A. GREER, *Metallic glasses as structural materials*, *Scr. Mater.* 54 (2006) 321–326. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.09.051.
- [2] A. Inoue, F.L. Kong, S.L. Zhu, E. Shalaan, F.M. Al-Marzouki, *Production methods and properties of engineering glassy alloys and composites*, *Intermetallics.* 58 (2015) 20–30. doi:10.1016/j.intermet.2014.11.001.
- [3] K. Jin, J.F. Löffler, *Bulk metallic glass formation in Zr–Cu–Fe–Al alloys*, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 241909. doi:10.1063/1.1948513.
- [4] A.L. Greer, *Metallic Glasses*, in: *Phys. Metall.*, Elsevier, 2014: pp. 305–385. doi:10.1016/B978-0-444-53770-6.00004-6.
- [5] D.V. Gunderov, A.A. Churakova, V.V. Astanin, R.N. Asfandiyarov, H. Hahn, R.Z. Valiev, *Accumulative HPT of Zr-based bulk metallic glasses*, *Mater. Lett.* 261 (2020) 127000. doi:10.1016/j.matlet.2019.127000.
- [6] A.M. Glezer, D.V. Louzguine-Luzgin, I.A. Khriplivets, R.V. Sundeev, D.V. Gunderov, A.I. Bazlov, Y.S. Pogozhev, *Effect of high-pressure torsion on the tendency to plastic flow in bulk amorphous alloys based on Zr*, *Mater. Lett.* 256 (2019) 126631. doi:10.1016/j.matlet.2019.126631.
- [7] D.V. Gunderov, E.V. Boltynjuk, E.V. Ubyivovk, A.V. Lukyanov, A.A. Churakova, A.R. Kilmametov, Y.S. Zamula, R.Z. Valiev, *Cluster structure in amorphous Ti-Ni-Cu alloys subjected to high-pressure torsion deformation*, *J. Alloys Compd.* 749 (2018) 612–619. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.357.
- [8] Z.Q. Ren, A.A. Churakova, X. Wang, S. Goel, S.N. Liu, Z.S. You, Y. Liu, S. Lan, D.V. Gunderov, J.T. Wang, R.Z. Valiev, *Enhanced tensile strength and ductility of bulk metallic glasses  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$  via high-pressure torsion*, *Mater. Sci. Eng. A.* 803 (2021) 140485. doi:10.1016/j.msea.2020.140485.
- [9] D. Gunderov, E. Boltynjuk, E. Ubyivovk, A. Churakova, A. Kilmametov, R. Valiev, *Consolidation of the Amorphous Zr 50 Cu 50 Ribbons by High-Pressure Torsion*, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020) 1900694. doi:10.1002/adem.201900694.
- [10] D. Yu, X. Shi, H. Fu, Y. Geng, Z. Zhu, Y. Qi, H. Zhang, *Glass formation in Zr–Al–Fe–Cu system*, *Mater. Lett.* 157 (2015) 299–302. doi:10.1016/j.matlet.2015.05.142.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫХ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Григорьева Т.Ф.<sup>1</sup>, Талако Т.Л.<sup>2</sup>, Лецко А.И.<sup>3</sup>, Удалова Т.А.<sup>1,4</sup>, Восмерилов С.В.<sup>1</sup>,  
Девяткина Е.Т.<sup>1</sup>, Ляхов Н.З.<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>НАН Беларуси, Отделение физико-технических наук, Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Институт порошковой металлургии, Минск, Республика Беларусь

<sup>4</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

<sup>5</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

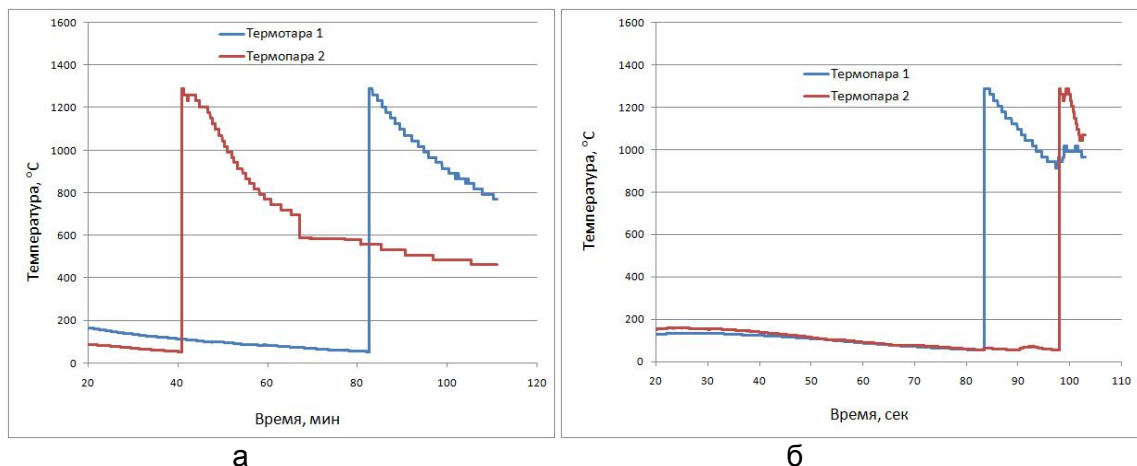
E-mail: grig@solid.nsc.ru

Известно, что классические технологии получения кремния являются высокочрезвычайно затратными. Поэтому разработка альтернативных время- и энергосберегающих технологий, обеспечивающих также снижение стоимости конечного продукта, является чрезвычайно актуальной задачей. Известно, что реакции восстановления оксида кремния магнием и алюминием являются экзотермическими, что обеспечивает возможность их осуществления как механохимически, так и в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Алюминотермический метод восстановления  $\text{SiO}_2$  представляется перспективным для получения композитов  $\text{Si}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1]. Однако выделение кремния из них представляет большую проблему из-за высокой химической стойкости  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Более предпочтительным методом получения кремния является магниетермическое восстановление  $\text{SiO}_2$  [2–4]. Целью настоящей работы было изучение возможности получения кремния механохимическим восстановлением диоксида кремния магнием и путем комбинирования методов механической активации (МА) и СВС.

Методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) было проведено изучение продуктов механохимического восстановления  $\text{SiO}_2$  магнием в среде аргона.

Согласно данным ИК-спектроскопии, при обработке смеси стехиометрического состава в высокоэнергетической шаровой мельнице со скоростью вращения 1000 об/мин уже через 40 с продукт представляет собой, в основном, силикат магния,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Вместо полос поглощения  $\text{SiO}_2$  с максимумами 1095, 805 и 480  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к характеристическим колебаниям  $\nu_3$ ,  $\nu_1$  и  $\nu_4$ , соответственно, появляются полосы в областях 1200–800  $\text{см}^{-1}$ , 600  $\text{см}^{-1}$  и 550–400  $\text{см}^{-1}$ , которые следует отнести к колебаниям соответственно  $\nu_3$ ,  $\nu_1$  и  $(\nu_4+\nu_2)$  тетраэдра  $\text{SiO}_4$  силиката магния. Увеличение числа максимумов у полос  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  и появление полосы  $\nu_2$  связано с низкой симметрией тетраэдра  $\text{SiO}_4$  в структуре силиката магния. При уменьшении скорости вращения барабанов до 600 об/мин и при временах активации до 2 мин  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  не образуется, в спектре сохраняются полосы  $\text{SiO}_2$ . В таких условиях химическое взаимодействие с образованием силикатов начинается после 4 мин активации. Данные РФА согласуются с данными ИК-спектроскопии.

Изучение процесса СВС, где в качестве прекурсоров использовались механохимически полученные композиты  $\text{SiO}_2/\text{Mg}$ , показало, что даже кратковременная МА (20–60 с) позволяет инициировать процесс горения в порошковых смесях без предварительного подогрева. Для всех исследованных составов наблюдается очень быстрый разогрев за счет протекания магниетермической реакции во фронте горения и относительно быстрое охлаждение за фронтом горения (рис. 1).



а  
б  
Рисунок 1 - Термограммы горения в механокомпозитах  $\text{SiO}_2/\text{Mg}$  в зависимости от энергонапряженности и длительности активации:  
а – 600 об/мин, 60 с; б – 1000 об/мин, 20 с

Как видно из рисунка, увеличение продолжительности МА приводит к снижению времени задержки зажигания  $t_z$ . Так, после 20 с МА (1000 об/мин)  $t_z$  составляет  $\approx 80$  с, в то время как при МА в течение 60 с (600 об/мин) инициирование реакции наблюдается уже после  $\approx 40$  с.

Согласно данным РФА, продуктами СВС являются кремний, оксид магния и силицид магния, а также незначительные количества силиката магния (рис. 2, кривая 1).

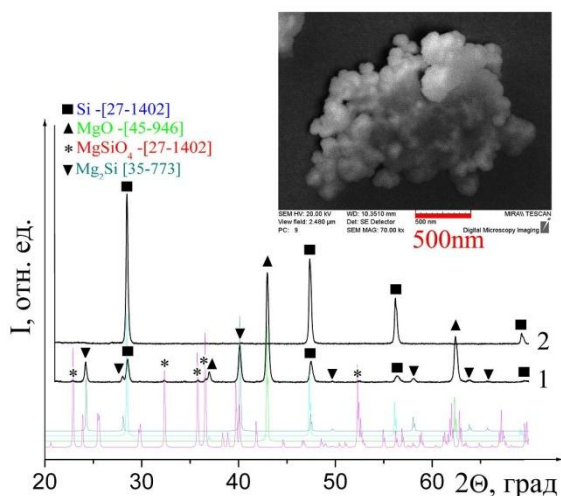


Рисунок 2 – Дифрактограммы механокомпозита  $\text{SiO}_2/\text{Mg}$  после СВС (1) и последующей кислотной обработки (2).

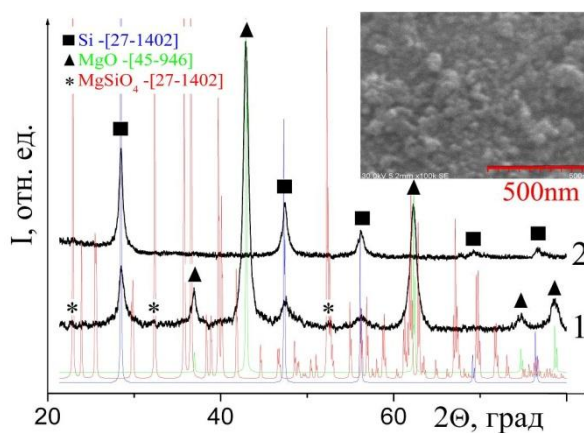


Рисунок 3 – Дифрактограммы механокомпозита  $\text{SiO}_2/\text{Mg}$  после МА (1) и продукта его кислотной обработки (2).

Кроме того, интерес представляло изучение влияния состава реакционной смеси на механохимическое восстановление оксида кремния (IV) магнием. Методом РФА проведены исследования влияния продолжительности МА и соотношения компонентов в системе  $\text{SiO}_2\text{--Mg}$  на степень восстановления оксида кремния (IV) магнием при скорости вращения барабанов 1000 об/мин.

При МА в течение 1 мин при соотношении  $\text{SiO}_2:\text{Mg}=1:2.1$  на дифрактограммах регистрируются слабые рефлексы фаз исходного магния, а также оксида магния, кремния и ортосиликата магния. При увеличении продолжительности активации до 2 мин (рис. 3, кривая 1) на дифрактограммах регистрируются рефлексы фаз оксида магния, кремния и слабые рефлексы ортосиликата магния. Дальнейшее увеличение продолжительности активации до 4-8 минут приводит к снижению интенсивности и уширению рефлексов всех указанных фаз.

При исследовании возможности отделения кремния от примесей как из продуктов механически активируемого СВС, так и из продуктов механохимического восстановления, было показано, что для этого достаточно кислотной обработки в три стадии [5]. Навеска образца последовательно обрабатывалась раствором 2М HCl; смесью 2М HCl и 20-25% CH<sub>3</sub>COOH; смесью 5% HF и 20-25% CH<sub>3</sub>COOH. Условия обработки кислотами:  $\tau = 1$  час,  $T = 343-353$ К. После каждой кислотной обработки взвесь центрифугировали, осадок промывали дистиллированной водой и отделяли от водной фазы декантацией.

Такая кислотная обработка продуктов МА СВС кремния и механохимического восстановления оксида кремния магнием (кривые 2 на рис. 1 и 2 соответственно) обеспечивает получение наноразмерного кремния. Средний размер частиц кремния после кислотной обработки продуктов МА СВС составил ~50-80 нм, продуктов механохимического восстановления ~30-50 нм (врезки на рис. 1 и 2).

Содержание примесей в образцах порошка кремния определяли на аттестованном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «ACTIVA M» (Франция). Содержание примесных элементов в порошках кремния, мас. %: Al – 0.02; Ca – 0.07; Cd – 0.01; Cr – 0.02; Fe – 0.03; K – 0.14; Mg – 0.08; Mn – менее 0.01; Ni – 0.04; Zn – менее 0.01.

Проведенные исследования показали, что получить наноразмерный кремний из диоксида кремния, используя магний в качестве восстановителя, можно как методом МА СВС, так и механохимическим методом.

**Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (Рег. номер 121032500062-4).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьева Т.Ф., Талако Т.Л., Шарафутдинов М.Р., Каминский Ю.Д., Ворсина И.А., Цыбуля С.В., Барина А.П., Ляхов Н.З. Ультрадисперсные композиты Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные комбинированием методов механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. 2010. 46 (1). 43-47.
2. Lee, J.H.; Nersisyan, H.H.; Won, C.W.; Belov, D.; Borovinskaya I.P.; Merzhanov, A. G. Macrokinetic Laws of Silicon Powder Synthesis by Metallothermic SHS // Int. J. SHS. (2002), 11, 245–255
3. Saida Haouli, Said Boudebane, Ian J. Slipper, Samia Lemboub, Piotr Gębara & Samiha Mezrag Combustion synthesis of silicon by magnesiothermic reduction // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements (2018), Volume 193, Issue 5, Pages 280-287
4. Zulumyan N.H., Isahakyan A.R., Hovhannisyan Z.H. and Torosyan A.R.; The influence of mechanical activation on the process of thermal reduction of silica by magnesium powder // Magnesium Technology (2006); Eds: A.A. Luo A.A., N.R. Neelameggham N.R., and R.S. Beals R.S., The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) (2006) 351-354.
5. P. Raschman, A. Fedoročková / Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite // Hydrometallurgy. – 2004. – Vol. 71. – P. 403-412.

## МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОМ $\text{Cu}_9\text{Al}_4$

Григорьева Т.Ф.<sup>1</sup>, Ковалева С.А.<sup>2</sup>, Дудина Д.В.<sup>1,3,4</sup>, Петрова С.А.<sup>5</sup>, Батраев И.С.<sup>3</sup>,  
Восмериков С.В.<sup>1</sup>, Девяткина Е.Т.<sup>1</sup>, Ляхов Н.З.<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт машиностроения НАНБ, Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

<sup>5</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>6</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: grig@solid.nsc.ru

Металлические композиционные материалы триботехнического назначения используются в узлах трения при высоких механических и тепловых нагрузках и чрезвычайно востребованы в современном машиностроительном производстве. Перспективными являются алюминиевые сплавы, которые обладают высокой износостойкостью, коррозионной стойкостью и низким коэффициентом трения скольжения [1]. Однако они имеют низкую твердость и прочность, что приводит к необходимости разработки модифицирующих и упрочняющих добавок.

В качестве модификаторов для алюминиевых сплавов традиционно используются ультрадисперсные порошки оксидов, карбидов, нитридов, боридов, которые являются непосредственными зародышами кристаллизации [2]. Основными проблемами при модифицировании алюминиевых сплавов керамическими частицами являются низкая смачиваемость алюминием частиц модификатора и неравномерность их распределения в объеме материала. Поэтому в последние годы для повышения износостойкости материалов используются интерметаллиды и твердые растворы того же элементного состава, что и мягкая матрица.

В качестве модификатора для алюминиевых сплавов может быть использован интерметаллид  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , температура плавления которого высока по сравнению с другими интерметаллическими соединениями системы медь–алюминий. Рентгеноструктурный анализ продуктов механохимического синтеза интерметаллида  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  показал, что в ходе механической активации его образование проходит через промежуточные фазы  $\text{CuAl}_2$  и твердого раствора алюминия в меди.

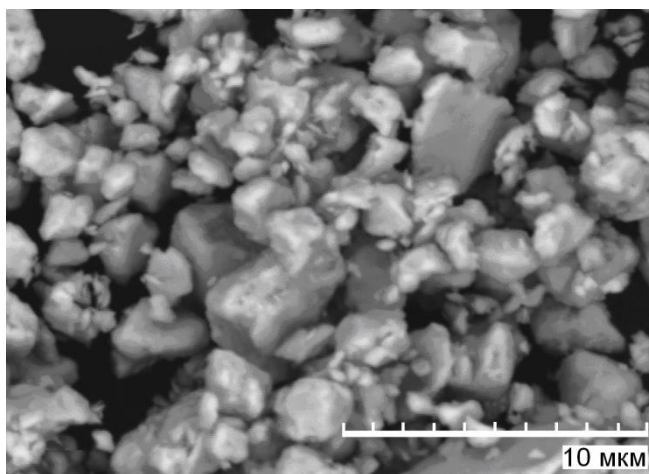


Рисунок 1 - РЭМ изображение продукта механохимического синтеза в системе Cu-20 мас.% Al, длительность механической активации 20 мин

После 20 мин механической активации сформирован интерметаллид  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  с размерами кристаллитов  $\sim 3$  нм и низким уровнем микронапряжений (0.03%), частицы которого имеют бимодальное распределение по размерам в диапазонах 0.2–0.4 и 2–4 мкм (рис. 1).

Высокодисперсные частицы  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  были механохимически введены в алюминиевую матрицу в качестве модифицирующей добавки. Проведенные рентгеноструктурные исследования продуктов механохимического взаимодействия в смесях  $\text{Al}+10$  мас.%  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  и  $\text{Al}+20$  мас.%  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  в течение 40 с–4 мин МА, показали, что фазовый состав смеси остается неизменным и структура интерметаллида сохраняется.

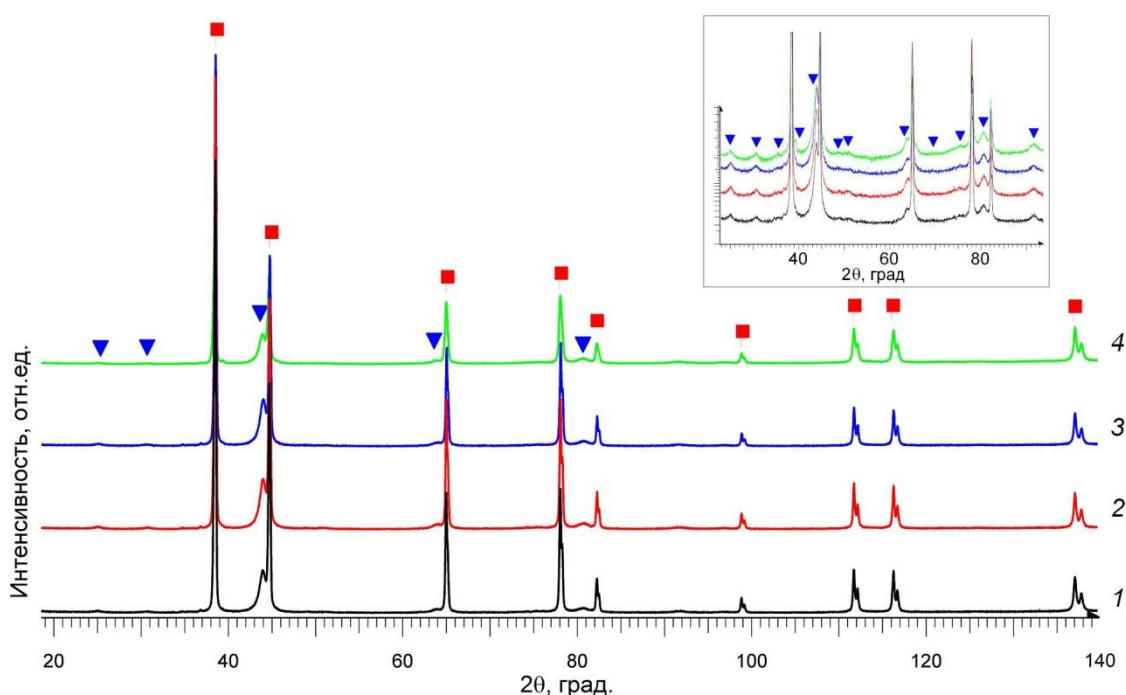


Рисунок 2 - Дифрактограммы смесей  $\text{Al}+20$  мас.%  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  после МА в течение: 1 – 40 с, 2 – 1 мин; 3– 2 мин, 4 – 4 мин.  $\square$  – Al,  $\blacktriangledown$  -  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .

В ходе механической активации в высокоэнергетичной планетарной шаровой мельнице пластичный алюминий плакирует поверхность шаров, и его массовая доля в композитах уменьшается. Для того чтобы свести к минимуму потери алюминия, время механической активации для получения композита  $\text{Al}/\text{Cu}_9\text{Al}_4$  ограничили 1 минутой.

По данным РЭМ–исследования уже после 1 мин механической активации дисперсные частицы интерметаллида  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  (с размером от 0.2 до 4 мкм) равномерно распределяются в поверхностном слое алюминиевой матрицы (рис. 3, а, б).

Эти композиты были выбраны для дальнейшей консолидации методом электроискрового спекания (ЭИС). В композитах  $\text{Al}/\text{Cu}_9\text{Al}_4$  после ЭИС сохраняется равномерное распределение упрочняющих частиц при их концентрации до 20 мас.% (рис. 3, в, г).

Спеченные композиты  $\text{Al}/\text{Cu}_9\text{Al}_4$  имеют малую остаточную пористость (<0.5 %). Твердость спеченных композитов оказалась в  $\sim 2$  раза больше твердости алюминия, не содержащего добавок упрочняющих фаз, и составила 60-77 HV. Быстрое спекание механически активированных порошков методом ЭИС позволяет сохранить мелкокристаллическую структуру частиц включений и матрицы [3].

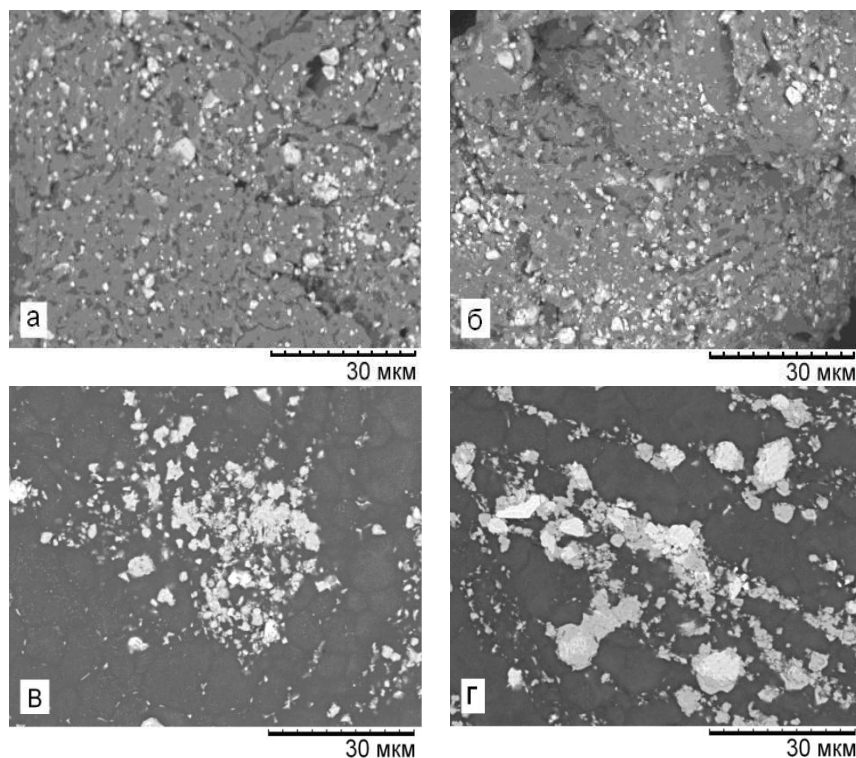


Рисунок 3 - РЭМ–изображения частиц композитов Al/10 мас.%  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  (а, в) и Al/20 мас.%  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  (б, г): механохимически синтезированных в течение 1 мин (а, б) и спеченных методом ЭИС (в, г).

Таким образом, проведенные исследования показали, что механохимически могут быть созданы металломатричные композиты, в которых матрицей является пластичный алюминий, а модифицирующей добавкой – высокодисперсный механохимически синтезированный интерметаллид  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . Материал, спеченный из полученных механокомпозитов Al/ $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  методом ЭИС, имеет равномерное распределение упрочняющих частиц в матрице, низкую остаточную пористость и высокую твердость по сравнению с чистым алюминия без упрочняющих добавок.

**Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 20-53-00037 и БРФФИ № T20P-037.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марукович Е.И., Кукареко В.А., Стеценко В.Ю., Чекулаев В., Сухоцкий П.Г. Исследование триботехнических свойств литейного силумина АК15М3 // Литье и металлургия. 2018. Т. 1(90). С. 7–11.
2. Лукьянов Г.С., Никитин В.М. Алюминиевые лигатуры с мелкокристаллическим строением // Литейное производство. 1997. №. 8–9. С. 13–14.
3. Wang Z., Georgarakis K., Nakayama K., Li Y., Tsarkov A., Xie G., Dudina D., Louzguine-Luzgin D.V., Yavari A.R. Microstructure and mechanical behavior of metallic glass fiber-reinforced Al alloy matrix composites // Sci. Rep.2016. V. 6. P. 24384.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСХОДА АРГОНА ПРИ ИОННОМ АЗОТИРОВАНИИ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ НА СВОЙСТВА АЗОТИРОВАННОГО СЛОЯ

Капленко В.С., Моисеенко А.Н., Поболь И.Л.

Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

E-mail vitalij.kaplenko@mail.ru

**Введение.** Ионное азотирование (ИА) – высокопроизводительный, энергосберегающий и экологически чистый промышленный метод поверхностного упрочнения деталей машин [1]. Многочисленные работы по исследованию процесса ИА высокохромистых сталей не дают определённого представления о взаимосвязи свойств поверхности после упрочняющей обработки с системой модифицирования сталей.

При азотировании сплавов с высоким содержанием хрома возникает проблема получения упрочнённого слоя достаточной толщины. Благодаря поверхностной оксидной плёнке эти сплавы не подвергается атмосферной коррозии, однако, она препятствует диффузии ионов азота в металл при ИА. В результате образования нитридов хрома повышается твердость и износостойкость стали [2]. Однако при этом происходит обеднение твердого раствора по хрому, что приводит к снижению коррозионной стойкости и изменению магнитных свойств вследствие появления ферритной фазы [3].

При азотировании в тлеющем разряде состав газовой среды оказывает существенное влияние на микроструктуру, толщину и микротвёрдость упрочнённого слоя [4]. В настоящее время отсутствуют данные о влиянии состава насыщающей среды, расхода аргона на стадии разогрева в процессе ИА высокохромистых сталей на микротвёрдость и толщину азотированного слоя, его коррозионную стойкость.

**Оборудование, материалы и методики исследования.** Процесс ИА проводился на промышленной установке колпакового типа УА-63 производства ФТИ НАН Беларуси, позволяющей в широких пределах изменять параметры технологического процесса. Исследованы образцы с размерами 20x30x10 мм из сталей AISI 304 и 08X18N10T аустенитного и стали 30X13 - мартенситного класса. Измерение микротвёрдости, анализ микроструктуры, определение толщины азотированного слоя выполняли на цифровом микротвердомере AFFRI-MVDM8 (нагрузка на индентор 25 г) на поперечных шлифах. Для травления поверхности образцов использовался реактив Марбле. Параметры азотированного слоя оценивали согласно СТБ 2307-2013.

Исследования электрохимических свойств образцов проводили на потенциостате/гальваностате Multi Autolab/M204 в 5%-ном растворе NaCl комнатной температуры в трёхэлектродной ячейке с электродом сравнения Ag/AgCl/KCl и вспомогательным платиновым электродом методом линейной поляризации.

**Результаты.** ИА образцов проводилось при температуре 400 °С в течение 16 ч в смеси аргона, водорода и азота. Расход рабочих газов на стадии насыщения поддерживался постоянным: Ar - 7, H<sub>2</sub> - 4,9, N<sub>2</sub> - 6,9 л/ч. На стадии разогрева сохранялся постоянным расход водорода – 15 и азота - 0,4 л/ч, изучены три режима расход аргона - 5 (режим 1), 10 (2) и 15 л/ч (режим 3).

На рисунке 1 представлены микроструктуры образцов из стали 30X13 после ИА по режимам обработки № 1-3, значения микротвёрдости и толщины азотированного слоя. На образцах формируется относительно равномерный упрочнённый слой, однако на образце № 1 имеется пористость в слое и сколы. При повышении расхода аргона с 5 до 15 л/ч на стадии разогрева в процессе ИА стали 30X13 увеличиваются толщина диффузионного слоя и значения микротвёрдости приповерхностного слоя.

Испытания поверхности стали 30X13 в исходном состоянии и после ИА показали хорошие антикоррозионные свойства (рисунок 2 а) наряду с высокой микротвёрдостью (таблица 1). Исходный материал относится к пятой группе



умеренной коррозионной стойкости. Образцы после ИА также относятся к умеренно стойкому классу, но к четвёртой группе стойкости.

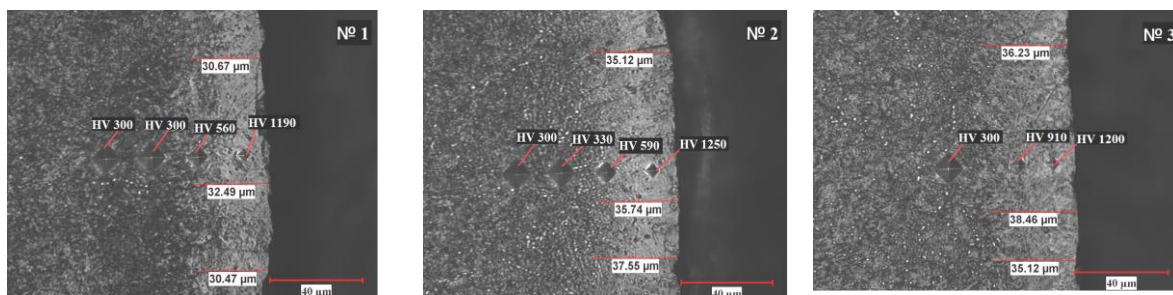


Рисунок 1 – Микроструктуры образцов из стали 30X13 после ИА

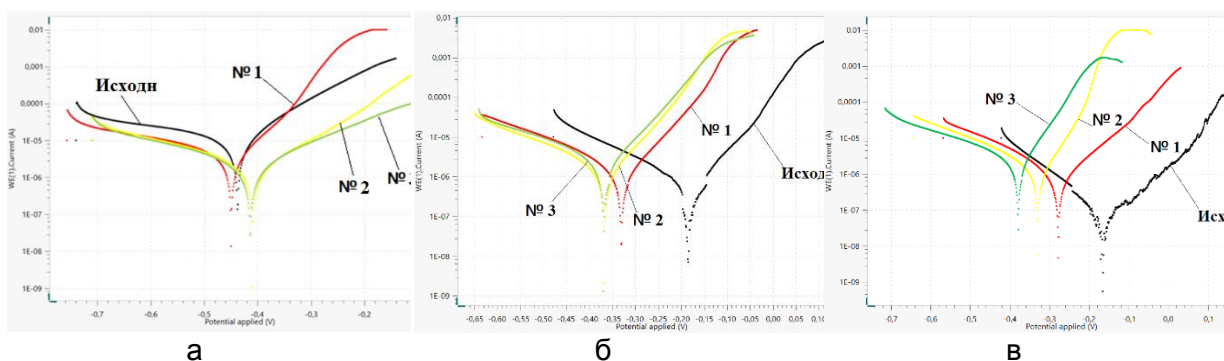


Рисунок 2 – Поляризационные кривые образцов стали 30X13 (а), 08X18H10Т (б) и AISI 304 (в) в исходном состоянии и после ИА

Таблица 1 – Свойства азотированных слоёв образцов из стали 30X13 в исходном состоянии (Исх.) и после ИА по режимам № 1-3

Режим обработки	Среднее значение толщины, мкм	Микротвёрдость HV <sub>0,025</sub>	Потенциал коррозии P, V	Скорость коррозии, R мм/год	Ток коррозии I, 10 <sup>-6</sup> А/см <sup>2</sup>	Сопротивление поляризации, Ом/см <sup>2</sup>
Исх.	-	300	-0,437	0,089	7,668	3398
1	31,5	1190	-0,449	0,041	3,559	7320
2	36,4	1250	-0,409	0,018	1,515	17200
3	36,8	1200	-0,413	0,016	1,426	18279

На образцах из стали 08X18H10Т после ИА по режимам обработки № 1-3 достигается равномерный упрочнённый слой (рисунок 3). При повышении расхода аргона с 5 до 15 л/ч на стадии разогрева в процессе ИА стали 08X18H10Т толщина и микротвёрдость поверхностного слоя увеличиваются незначительно.

Исходный образец стали 08X18H10Т относится к третьей группе коррозионной стойкости (рисунок 2 б, таблица 2). После ИА наблюдается незначительное снижение коррозионной стойкости образцов, они относятся к умеренно стойкому классу, к четвёртой группе стойкости.

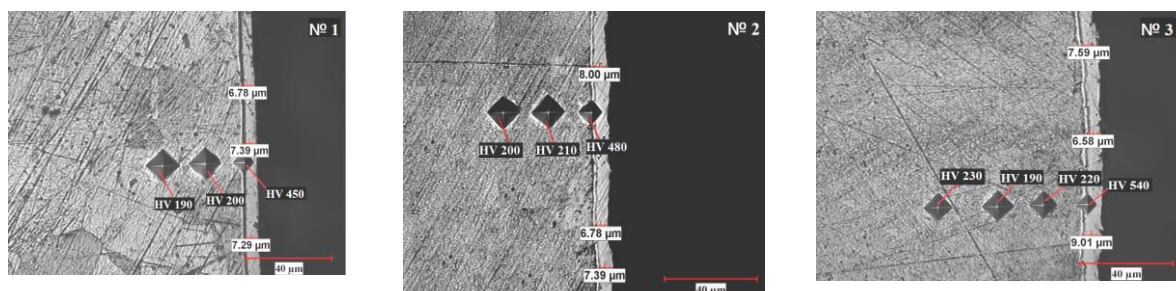


Рисунок 3 – Микроструктуры образцов из стали 08X18H10Т после ИА



Таблица 2 – Свойства азотированных слоёв образцов из стали 08X18H10T в исходном состоянии (Исх.) и после ИА по режимам № 1-3

Режим обработки	Среднее значение толщины, мкм	Микротвёрдость HV <sub>0,025</sub>	Потенциал коррозии P, V	Скорость коррозии, R мм/год	Ток коррозии I, 10 <sup>-6</sup> А/см <sup>2</sup>	Сопротивление поляризации, Ом/см <sup>2</sup>
Исх.	-	200	-0,183	0,006	0,544	47883
1	7,1	450	-0,329	0,015	1,252	20812
2	7,4	480	-0,366	0,016	1,377	18915
3	7,9	540	-0,369	0,024	2,049	12714

На образцах AISI 304 после ИА по режимам обработки № 1-3 наблюдается равномерный упрочнённый слой (рисунок 4). При повышении расхода аргона с 5 до 15 л/ч на стадии разогрева в процессе ИА стали AISI 304 значительно увеличиваются толщина и микротвёрдость поверхности слоя.

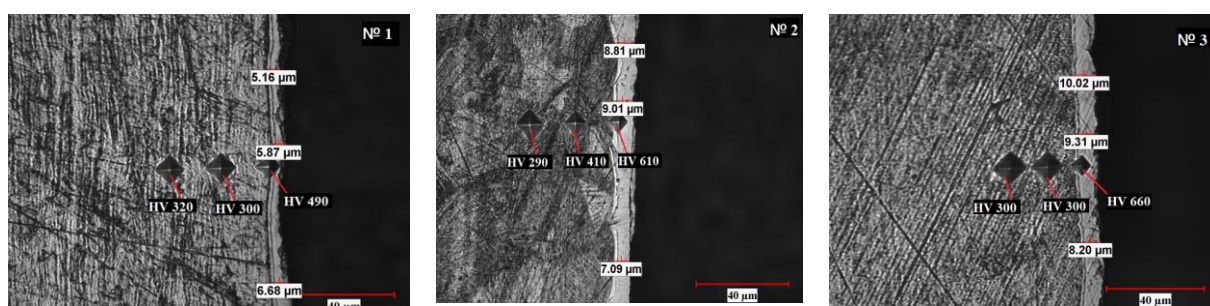


Рисунок 4 – Микроструктуры образцов из стали AISI 304 после ИА

Исходная сталь AISI 304 относится к второй группе коррозионной стойкости (рисунок 2 в, таблица 4). После ИА наблюдается незначительное снижение коррозионной стойкости стали AISI 304, она относится, к четвёртой группе стойкости.

Таблица 4 – Свойства азотированных слоёв образцов из стали AISI 304 в исходном состоянии (Исх.) и после ИА по режимам № 1-3

Режим обработки	Среднее значение толщины, мкм	Микротвёрдость HV <sub>0,025</sub>	Потенциал коррозии P, V	Скорость коррозии, R мм/год	Ток коррозии I, 10 <sup>-6</sup> А/см <sup>2</sup>	Сопротивление поляризации, Ом/см <sup>2</sup>
Исх.	-	300	-0,164	0,001	0,083	312860
1	6	490	-0,277	0,009	0,758	34371
2	8,1	610	-0,329	0,016	1,348	19330
3	9,1	660	-0,378	0,026	2,266	11499

**Заключение.** Ионы аргона, обладающие большой массой, при бомбардировке поверхности создают многочисленные дефекты, способствующие ускорению процесса диффузии азота в металле. При повышении расхода аргона толщина оксидной пленки уменьшается, барьерный эффект снижается, что способствует ускорению диффузионного процесса. В процессе ИА диффузия азота в сталь приводит к образованию нитридов легирующих элементов (хрома, титана и других) в приповерхностных слоях из-за высокого сродства азота с элементами.

Увеличения расхода аргона с 5 до 15 л/ч на стадии разогрева в процессе ИА при 400 °С в течение 16 ч приводит к увеличению толщины и микротвёрдости азотированного слоя на всех сталях (на стали 30X13 с 31,5 до 36,8 мкм и с HV<sub>0,025</sub> 1190 до HV<sub>0,025</sub> 1200, на 08X18H10T - с 7,1 до 7,9 мкм и с HV<sub>0,025</sub> 450 до HV<sub>0,025</sub> 540, на

AISI 304 - с 6 до 9,1 мкм и с  $HV_{0,025}$  490 до  $HV_{0,025}$  660, соответственно). Антикоррозионные свойства стали 30X13 при этом повышаются, а сталей 08X18H10T и AISI 304 снижаются незначительно.

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Герасимов С. А., Крукович М. Г., Бадерко Е. А., Клочков Н. П // Моделирование процесса ионного азотирования // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. - 2013. № 1. - С. 313-332.

2. Пастух И.М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде - Харьков: ННЦ ХФТИ. - 2006. - 364 с.

3. Смолякова М.Ю., Вершинин Д.С., Трегубов И.М. Исследование влияния низкотемпературного азотирования на структурно-фазовый состав и свойства аустенитной стали // 9-ая Международная конференция «Взаимодействие излучений с твёрдым телом», 20-22 сентября 2011 г., Минск. - С. 80-82.

4. Каплун В. Г. Особенности формирования диффузионного слоя при ионном азотировании в безводородных средах // Физическая инженерия поверхности. – 2003. Т. 1. № 2. - С. 141–145.

**МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ**

Григорьева Т.Ф.<sup>1</sup>, Талако Т.Л.<sup>2</sup>, Цыбуля С.В.<sup>3</sup>, Шарафутдинов М.Р.<sup>1</sup>,  
Девяткина Е.Т.<sup>1</sup>, Восмериков С.В.<sup>1</sup>, Ляхов Н.З.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>НАН Беларуси, Отделение физико-технических наук, Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: grig@solid.nsc.ru

Алюминиды переходных металлов, таких как никель, железо, ниобий, кобальт, титан и других, являются перспективными высокотемпературными конструкционными материалами. Высокое содержание алюминия в них (выше, чем в обычных сплавах) обеспечивает формирование сплошной оксидной плёнки, имеющей отличную стойкость к окислению при высоких температурах. Однако при температурах выше 600 °С механические свойства алюминидов ухудшаются. Для снижения их высокотемпературной ползучести в них вводят высокодисперсные керамические добавки, но существуют серьезные технологические трудности равномерного распределения добавок в металлической матрице вследствие плохой их смачиваемости металлами.

Целью исследования было изучение влияния состава реакционной смеси и режимов механической активации (МА) на содержание оксида алюминия в продуктах механохимического синтеза и формирование структуры композитов на основе алюминидов никеля.

Известно, что химическая реакция восстановления оксида никеля алюминием является высокоэкзотермической [1], что обеспечивает возможность разбавления реакционной смеси металлами и керамическими добавками.

Нами было проведено исследование процесса механохимического взаимодействия в системе NiO + Al при стехиометрическом соотношении оксида никеля и алюминия, и избытке алюминия, а также добавлении никеля и алюминия к продуктам механохимического восстановления оксида никеля алюминием.

ИК-спектроскопическое исследование продуктов механохимического восстановления оксида никеля алюминием по реакции  $3\text{NiO} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ni}$  при стехиометрическом составе исходной смеси показало, что уже после 20 с МА в ИК-спектре наблюдаются изменения: вместо двух максимумов полосы валентных колебаний связи  $\nu$  Ni-O в оксиде никеля 475 и 425  $\text{см}^{-1}$  остаётся только один – при 475  $\text{см}^{-1}$ . Рентгенографические исследования на этом этапе МА не фиксируют никаких изменений фазового состава смеси, в активированной смеси присутствуют только NiO и Al (рис. 1, кривая 1). После 40 с МА вместо полосы валентных колебаний  $\nu$  Ni-O появляется широкая интенсивная полоса с несколькими максимумами, которые могут быть отнесены как к  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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<sub>26</sub>O<sub>40</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, часть оксида никеля остаётся непрореагировавшим и дополнительно появляется неидентифицированная рентгеноаморфная фаза (рис. 1, кривая 2).

После МА в течение 60 с основными компонентами реакционной смеси являются  $\beta$ -Ni,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и часть непрореагировавшего NiO, а также обнаруживаются следы, возможно, сложного оксида NiAl<sub>26</sub>O<sub>40</sub>. При дальнейшей активации до 240 с фазовый состав смеси практически не меняется:  $\beta$ -Ni,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и остаётся часть непрореагировавшего NiO (рис. 1, 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.

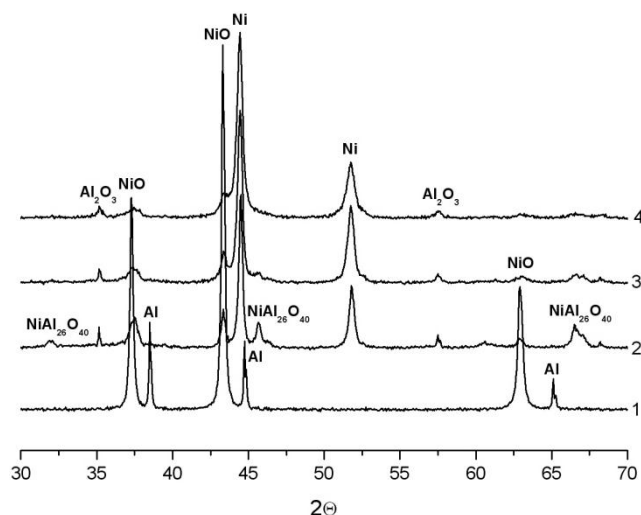


Рисунок 1 - Дифрактограммы смеси 3NiO + 2Al при МА в течение: 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 240 с (4)

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.

При увеличении содержания алюминия в реакционной смеси 3NiO + 4Al, согласно данным ИК-спектроскопии, оксид никеля восстанавливается через 40 с, при этом формируется  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Последующая МА в течение 60-120 с ведёт к некоторым изменениям в структуре корунда, поскольку наблюдаются изменения соотношения интенсивностей полос с максимумами 610 и 650  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний  $\nu$  Al-O ( $\text{AlO}_6$ ).

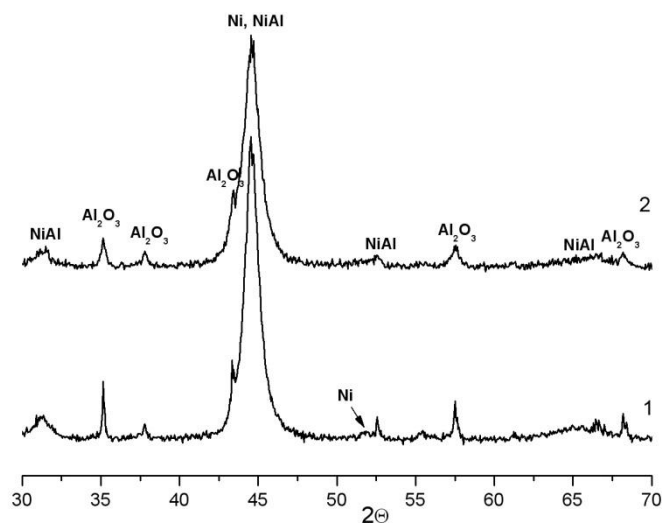


Рисунок 2 - Дифрактограммы смеси 3NiO + 4Al после МА в течение 60 (1) и 120 с (2)

Дифракционные исследования свидетельствуют о восстановлении оксида никеля, а также об образовании интерметаллического соединения NiAl (рис. 2). Области когерентного рассеяния фазы NiAl составляют  $\sim 7$  нм и с увеличением длительности МА не меняются.

Согласно дифракционным исследованиям, в реакционной смеси 3NiO + 6Al, уже через 20 с МА появляются следы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3), однако отражения NiO и Al на дифрактограммах сохраняются. После 40 с МА формируются фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , которые сохраняются и при дальнейшей МА, размер областей когерентного рассеяния интерметаллида  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  уменьшается с 17 до 13 и 12 нм при длительности МА 60, 120 и 180 с соответственно.

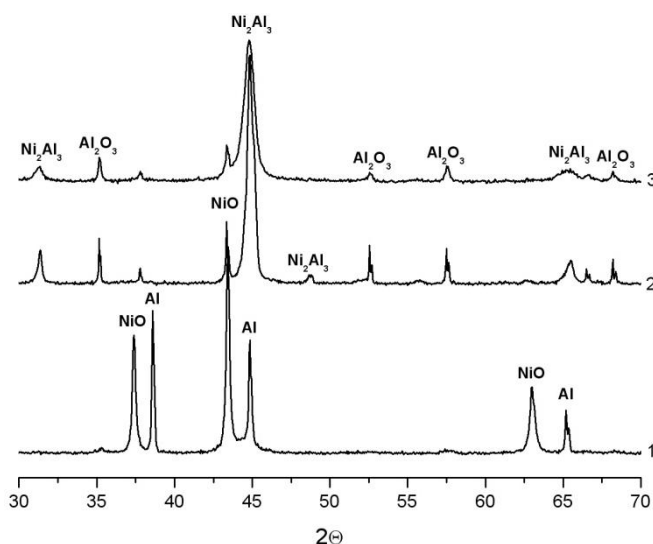


Рисунок 3 - Дифрактограммы смеси 3NiO + 6Al при МА в течение: 20 (1), 40 (2) и 180 с (3)

Таким образом, в ходе МА реакционной смеси 3NiO + 4Al могут быть получены механокомпози́ты NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3NiO + 6Al – Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Изучение химического взаимодействия было проведено и при добавлении к продуктам механохимического восстановления оксида никеля алюминием (механокомпози́ту Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с небольшим количеством остаточного NiO) элементарных никеля и алюминия для последующего образования интерметаллида NiAl. Эта смесь (42 мас.% механокомпози́та + 37.3 мас.% Ni + 20.7 мас.% Al) была активирована дополнительно в течение 120 с, в результате чего сформировался композит Ni/NiO/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в котором были исследованы фазовые превращения *in-situ* при нагреве от 175 до 415 °С. Продуктами реакции в результате отжига являются NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO (рис. 4).

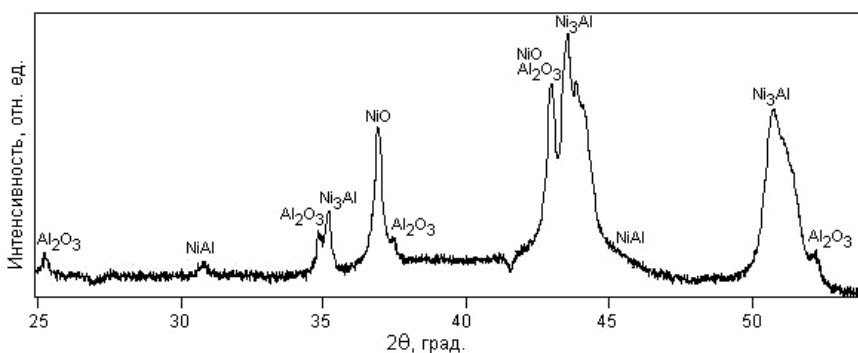


Рисунок 4 - Фазовый состав продуктов отжига механокомпози́та Ni/NiO/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таким образом, при МА смеси оксида никеля и алюминия стехиометрического состава образуется композит Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при двукратном избытке алюминия формируется механокомпози́т NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с трёхкратным избытком – механокомпози́т Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 20-53-00037 и БРФФИ № T20P-037.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Подёргин В.А. Металлотермические системы. М.: Metallurgy, 1992. - 272 с.

## **СИСТЕМА КОНТРОЛЯ И УПРАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫМИ РЕЖИМАМИ НАГРЕВА В ПРОЦЕССЕ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКИ ПОКРЫТИЙ**

**Белявин К.Е.<sup>1</sup>, Белоцерковский М.А.<sup>2</sup>, Сосновский И.А.<sup>2</sup>,  
Курилёнок А.А.<sup>2</sup>**

*1)Белорусский национальный технический университет,  
Минск, Республика Беларусь, e-mail: dz-m@tut.by*

*2)Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь, e-mail: sos3@tut.by*

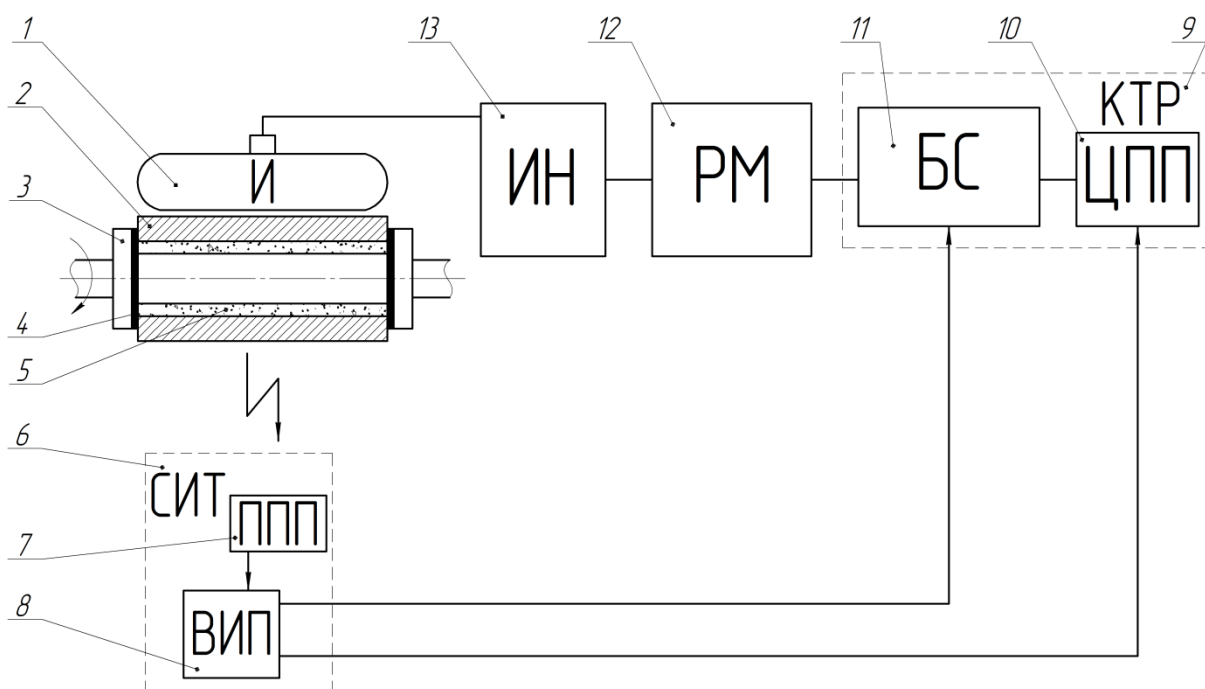
Основными недостатками известных системы контроля и управления технологическими режимами нагрева в процессе центробежной индукционной наплавки (ЦИН) [1–3] является невозможность обеспечения управления нестационарными температурными режимами индукционного нагрева, что приводит к снижению качества получаемых изделий с покрытиями.

Целью настоящей работы являлось создание автоматизированной системы контроля и управления нестационарными температурными режимами индукционного нагрева в процессе ЦИН для повышения качества изготавливаемых изделий, так как структура и физико-механические свойства покрытий существенно зависят от режимов нагрева.

Автоматизированная система контроля и управления нестационарными температурными режимами процесса ЦИН состоит из следующих составных частей (блоков) (см. рисунок 1): I) Индуктор И; II) Система измерения температуры СИТ, состоящая из первичного пирометрического преобразователя ППП и вторичного измерительного преобразователя ВИП; III) Контроллер температурных режимов, состоящий из цифрового преобразователя программатора ЦПП и блока согласования БС; IV) Регулятор мощности РМ; V) Источник нагрева ИН; VI) Обрабатываемая деталь.

Снабжение системы контроля и управления контроллером температурных режимов КТР и блоком согласования БС позволяет обеспечить оптимальное управление нестационарными температурными режимами индукционного нагрева для получения покрытий с высокими физико-механическими характеристиками и, как следствие, повысить качество изготавливаемых изделий. При этом соединение контроллера температурных режимов КТР и блока согласования БС между собой, а контроллера температурных режимов КТР с системой измерения температуры СИТ, позволяет получать исходные данные для расчета параметров оптимального режима нагрева. Соединение блока согласования БС с регулятором мощности РМ источника нагрева ИН обеспечивает преобразование параметров оптимального режима нагрева в приемлемую форму сигнала для управления мощностью источника нагрева ИН.

*Принцип работа автоматизированной система контроля и управления нагревом.* На контроллер температурных режимов КТР поступают сигналы напряжения обратной связи, соответствующие температуре детали со вторичного измерительного преобразователя ВИП системы измерения температуры СИТ. Контроллер температурных режимов КТР обрабатывает полученные сигналы, сравнивает их с заранее заданными значениями функции оптимального управления температурным режимом, и выдает оптимальный сигнал управления на вход блока согласования БС, который преобразует полученный сигнал в сигнал входной формы регулятора мощности РМ. Регулятор мощности РМ управляет работой источника нагрева ИН (генератора токов высокой частоты) и подает мощность на индуктор И, нагревающему деталь. После завершения процесса формирования покрытия центробежным методом отключают источник нагрева ИН (генератор токов высокой частоты), и охлаждают наплавленную деталь до кристаллизации покрытия, после чего отключают вращение. Затем наплавленную деталь с покрытием снимают и охлаждают на воздухе.



1 – индуктор И; 2 – заготовка; 3 – зажимные центры; 4 – антипригарные прокладки; 5 – наплавляемая порошковая шихта; 6 – система измерения температуры СИТ; 7 – первичный пирометрический преобразователь ППП; 8 – вторичный измерительный преобразователь ВИП; 9 – контроллер температурных режимов КТР; 10 – цифровой преобразователь программатора ЦПП; 11 – блок согласования БС; 12 – регулятор мощности РМ; 13 – источник нагрева ИН.

Рисунок 1 – Схема автоматизированной системы контроля и управления нестационарными температурными режимами процесса нанесения покрытий центробежным индукционным методом

Разработанная система контроля и управления позволяет обеспечить оптимальное управление температурными режимами индукционного нагрева и качество наносимых покрытий в процессе центробежной наплавки покрытий на внутренние поверхности деталей, работающих в условиях интенсивного изнашивания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белявин, К. Е. Индукционное упрочнение быстроизнашивающихся деталей узлов трения порошковыми покрытиями / К. Е. Белявин, И. А. Сосновский, А. Л. Худолей // Актуальные проблемы прочности: монография. В 2-х т. Т. 1 / под ред. В. В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2018. – Гл. 15. – С. 272-290.
2. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П.А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларуская думка, 1998. – 583 с.
3. Белявин, К.Е. Индукционный нагрев в процессах центробежного нанесения покрытий / К.Е. Белявин, И.А. Сосновский, А.Л. Худолей. – Минск: // Вестник фонда фундаментальных исследований, 2013. – № 3 (36). – С. 70–87.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ МЕХАНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ОТРАЖАТЕЛЕЙ

Гусаков Г.А., Шаронов Г.В.

НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, г.Минск, sharonovgv@yandex.by

Совершенствование технологии алмазного точения алюминиевых сплавов имеет важное значение для расширения областей применения металлооптических изделий на основе алюминия в авиационно-космической технике. Целью проводимых исследований являлась оценка качества подготовки поверхности и определение оптимального режима механо-термической и суперфинишной обработки подложек из алюминиевого сплава для получения оптических поверхностей с высокой отражательной способностью. Исследования проводились на экспериментальных образцах подложек из сплава АМг-2 размером  $\varnothing 100 \times 7,5$  мм. Предварительная механическая обработка поверхности осуществлялась твердосплавным резцом, а финишная обработка алмазным резцом на модернизированном прецизионном токарном станке модели МК 6501. Термическая обработка проводилась в интервале температур от 200 до 540 °С в лабораторной высокотемпературной электропечи SNOL 7,2/1100 с последующим охлаждением на воздухе. Длительность термообработки составляла 10 часов. Анализ состояния поверхности образцов проводился с использованием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ)/электронного микроскопа на электронном микроскопе LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия). Кроме того, проводились измерения микротвердости образцов с использованием микротвердомера ПМТЗ. Контроль качества обработки поверхности проводился с использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем микроскопе «Solver P47 Pro» (НТ-МДТ, Россия). Контроль отражательной способности зеркал в спектральном диапазоне 200...2500 нм осуществлялся на спектрометре Lambda1050 (Perkin Elmer, США).

По данным электронного микроскопа усредненный химический состав исходного сплава соответствует марке АМг2. Однако, для него характерно наличие интерметаллидных включений, размер которых достигает 10 мкм (рисунок 1, образец № 1). Первый тип включений (светлые области на рисунке 1) имеет состав  $Al_{4,5}FeMn_{0,2}$ . Второй тип (темные области) имеет состав  $Al_3MgSi$ . Твердость этих включений существенно отличается от твердости алюминиевой матрицы, что может отрицательно сказаться на чистоте обработки поверхности подложек и существенно снизить их лучевую прочность. Отсюда следует необходимость проведения предварительного гомогенизирующего отжига заготовок с целью уменьшения неоднородности распределения примесей.

Отжиг при  $T = 200$  °С не влияет на размеры и состав интерметаллидных включений (рисунок 1, образец №2). При  $T = 380$  °С начинается уменьшение размеров включений с повышенным содержанием магния. Для включений с повышенным содержанием железа изменений не наблюдается (рисунок 1, образец №3). В результате отжига при 540 °С происходит полное исчезновение включений с повышенным содержанием магния. Включения с повышенным содержанием железа сохраняются, хотя и несколько уменьшаются в размерах (рисунок 1, образец №4).

На рисунке 2 показано влияние предварительной термообработки на микротвердость подложек из алюминиевого сплава. Исходный сплав находится в нагартованном состоянии, поэтому для него наблюдается заметное снижение микротвердости с ростом нагрузки (образец № 1). Гомогенизирующий отжиг при  $T \geq 200$  °С приводит к разупрочнению поверхности исходного сплава (образец № 2). Микротвердость образцов снижается с ростом температуры отжига вплоть до 380 °С (образец № 3). Дальнейшее увеличение температуры отжига не приводит к заметному изменению микротвердости (образец № 4).



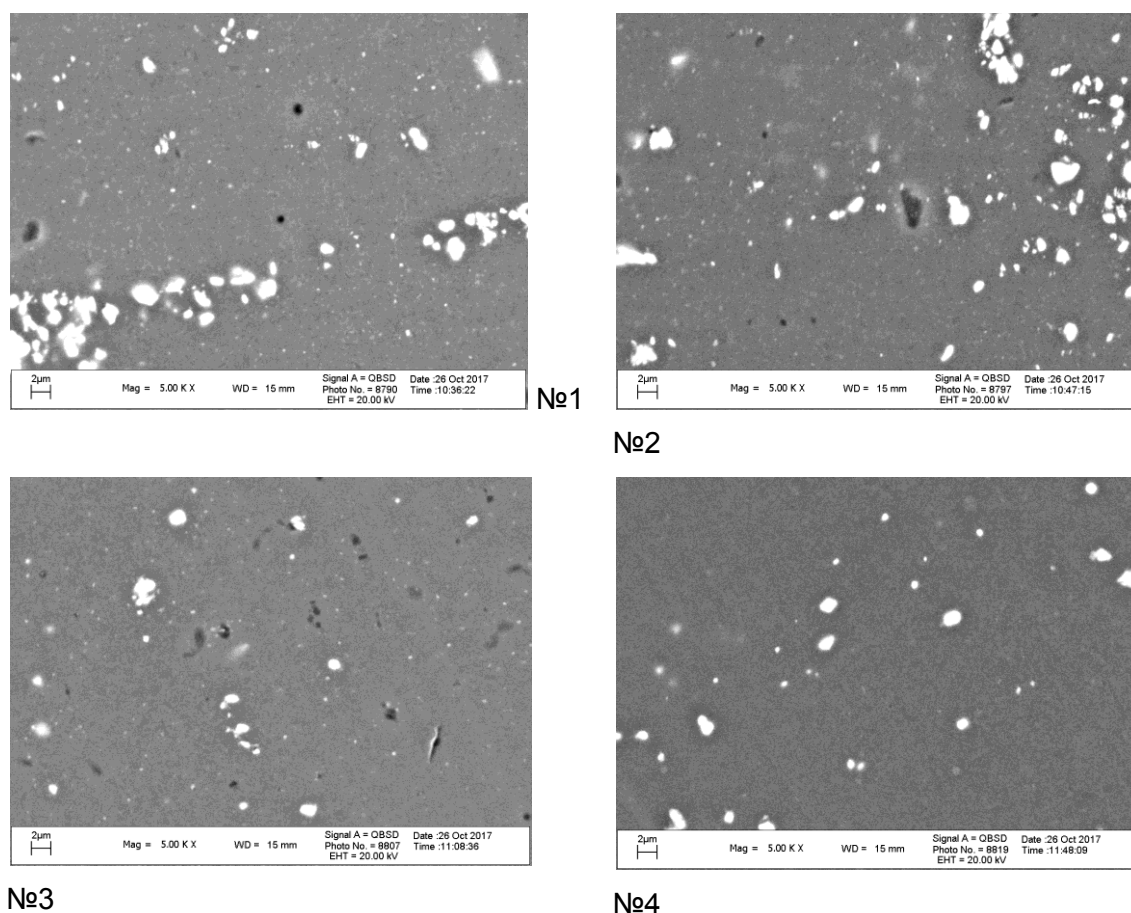


Рисунок 1 - Микрофотографии поверхности подложек из сплава АМг2: №1 – исходный образец, №2-4 – образцы после термообработки при  $T = 200, 380$  и  $540^{\circ}\text{C}$ , соответственно

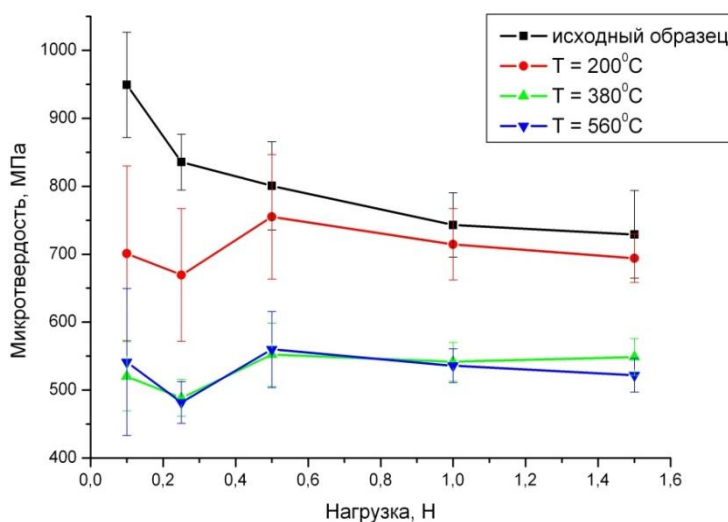


Рисунок 2 – Зависимости микротвердости от нагрузки для исследованных образцов подложек из алюминиевого сплава АМг-2

Все 4 образца подложек прошли суперфинишную лезвийную алмазную обработку для достижения оптической чистоты поверхности. Исследования шероховатости изготовленных экспериментальных образцов оптических отражателей методом АСМ показывают, что гомогенизирующий отжиг, в целом, оказывает положительное влияние на чистоту обработки поверхности сплава АМг2 алмазным резцом. Так для исходного образца, не подвергавшегося отжигу после финишной обработки, измеренное значение параметра шероховатости поверхности  $R_a$  составляет 1,5 нм (рисунок 3а).

Для образца, отожженного при  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $R_a = 1,1\text{ нм}$  (рисунок 3б). Для образцов №3 и №4, отожженных при  $T \geq 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ , регистрируется шероховатость поверхности  $R_a$  менее  $1\text{ нм}$  (рисунок 3в,г).

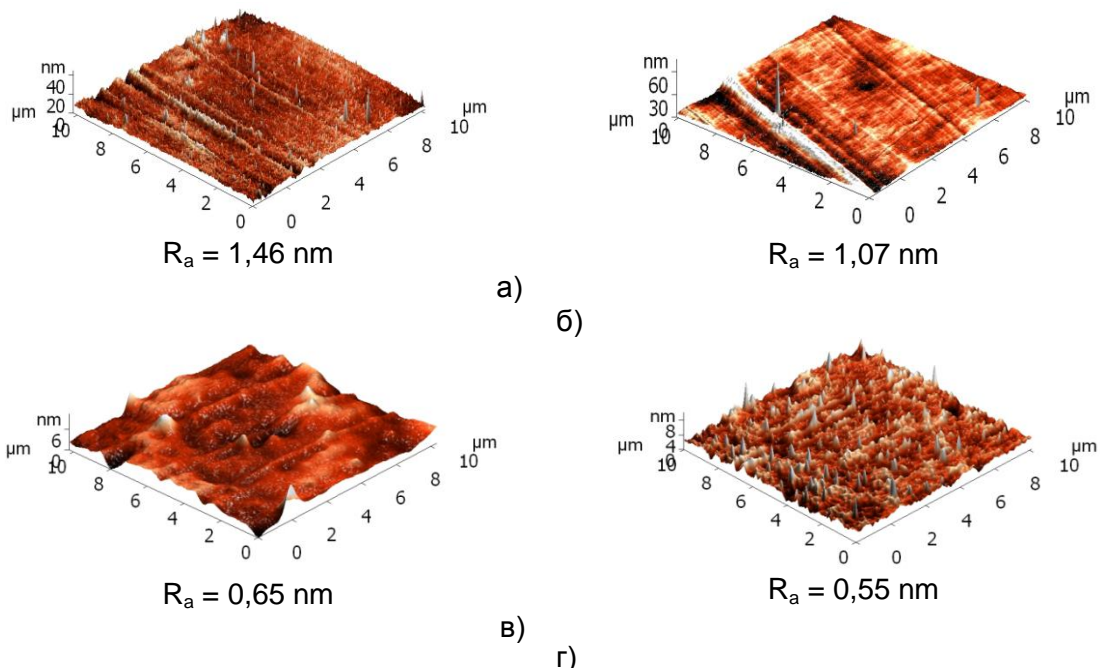


Рисунок 3 - АСМ изображения рельефа поверхности экспериментальных образцов оптических отражателей: (а) – исходный образец; (б) –  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (в) –  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (г) –  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$

Как следует из полученных результатов, оптимальными технологическими режимами механо-термической обработки являются режимы, примененные к образцам №3 и №4, прошедшим гомогенизирующий отжиг при температуре  $\geq 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образцы №3 и №4 обладают минимальным количеством дефектов в виде интерметаллидных включений, отличаются стабильностью микротвердости от приложенной нагрузки и минимальным значением шероховатости поверхности после финишной обработки.

Снижение шероховатости поверхности закономерно приводит к росту отражательной способности изготовленных зеркал. Так для образца, отожженного при  $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ , коэффициент отражения на длине волны  $1064\text{ нм}$  увеличивается по сравнению с исходным образцом с  $0,89$  до  $0,92$ , а на длине волны  $532\text{ нм}$  – с  $0,86$  до  $0,89$ . Рост отражательной способности зеркал, в свою очередь, приводит к увеличению их лучевой прочности. Согласно полученным нами экспериментальным данным пороговая плотность энергии импульса лазера с длиной волны  $1064\text{ нм}$  и длительностью порядка  $20\text{ нс}$  по полуширине, при которой начинается разрушение поверхности зеркала, увеличивается с  $3,5$  до  $5\text{ Дж/см}^2$  при переходе от исходного сплава к образцу, отожженному при  $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, сочетание технологий предварительной термической обработки заготовок из алюминиевых сплавов и их наноразмерной алмазной лезвийной обработки позволяют повысить качество и конкурентоспособность изготавливаемых оптических элементов и расширить области их применения. Результаты исследований могут быть использованы при создании высококачественных металлооптических деталей для аэрокосмической техники.

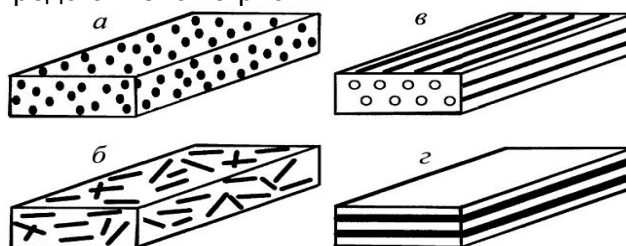
## КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Пермякова И.Е.

ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П. Бардина", Москва, Россия, [inga\\_perm@mail.ru](mailto:inga_perm@mail.ru)

Как известно композиты с металлической матрицей (КММ) состоят, по меньшей мере, из двух химически и физически различных фаз, распределенных определенным образом, чтобы придать свойства, недостижимые с любой из фаз по отдельности. Примерами являются непрерывные волокна из оксида алюминия в композитах с алюминиевой матрицей, которые используются в линиях электропередач, нити Nb-Ti в медной матрице для сверхпроводящих магнитов, композиты из твердых частиц карбида вольфрама (WC) / кобальта (Co), применяемые в качестве режущего инструмента, и вставок для бурения нефтяных скважин. КММ имеют в качестве матрицы металл или металлический сплав. Армирование может быть металлическим или керамическим. Разнообразие КММ представлено на рис. 1.

Рисунок 1 - КММ армированные частицами (а), короткими волокнами или усами (б), непрерывным волокном (в), ламинированные или слоистые (г).



В последние годы все более актуальным и перспективным направлением является созданием КММ на основе аморфных сплавов (АС). Сами по себе быстрозакалённые АС обладают удивительным сочетанием свойств при отсутствии дальнего порядка в структуре. При их контролируемой кристаллизации возможно реализовать необычные аморфно-нанокристаллические состояния с интересным откликом свойств [1, 2]. В рамках представленной работы получены аморфно-нанокристаллические композиты (АНК) путем альтернативных способов внешнего воздействия на АС. Рассмотрим более подробно каждый из них.

**Отжиг.** В процессе термической обработки для большой группы АС на основе железа и кобальта при определенных специально подобранных температурно-временных параметрах удалось получить композиты, представляющие собой аморфную матрицу с равномерно распределенными нанокристаллическими частицами, подобно рис. 1 а. При этом установлено необычное механическое поведение у исследованных материалов. Основными причинами упрочнения АС на начальных стадиях кристаллизации (при объемной доле кристаллов  $V_v < 0.5$ ) являются:

а) различие модулей нормальной упругости выделяющейся кристаллической фазы и аморфной матрицы («модульный» фактор упрочнения). Примером реализации данного фактора является АС  $Fe_{70}Cr_{15}V_{15}$  в котором протекает эвтектический механизм кристаллизации в интервале температур 460-510°C [1, 3]. Формирующиеся кристаллы с эвтектической фазой с более высокими значениями упругих модулей по сравнению с аморфной матрицей вносят основной вклад в упрочнение;

б) взаимодействие частиц нанокристаллической фазы с деформационными полосами сдвига, распространяющимися в аморфной матрице («структурный» фактор упрочнения). Примером реализации этого фактора является АС  $Fe_{50}Ni_{33}V_{17}$ . ПЭМ-исследованиями установлено, что после отжига нанокристаллические частицы  $\gamma$ -фазы (ГЦК) в данном сплаве, имеют форму, близкую к равноосной, с размером 20 нм при любых параметрах термической обработки [1, 2]. Поскольку значения упругих модулей аморфной и кристаллической составляющих приблизительно равны для сплава, характер микротвёрдости от объемной доли (объемной плотности) наночастиц описывается зависимостью  $HV \sim K(V_v)^n$ , где  $n = 1/3$ , близкой к зависимости Орована,

когда движущиеся дислокации взаимодействуют с некогерентными частицами второй фазы. С помощью ПЭМ систематизированы акты взаимодействия полос сдвига с наночастицами в АНК. Можно выделить пять механизмов: «поглощение», «огибание», «перерезание», «торможение» и «аккомодация» [4, 5]. Показано, что определяющим фактором характера взаимодействия является размер нанокристаллов.

С помощью метода микроиндентирования удалось установить поведение трещиностойкости ( $K_{Ic}$ ) АС в ранее недоступном для других методов температурном интервале от вязко-хрупкого перехода (в области существования аморфного состояния) до определенных стадий нанокристаллизации АНК. В экспериментах на сплаве  $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$  при приближении к температуре отжига 653 К наблюдается значительное увеличение  $K_{Ic}$  [6]. ПЭМ-исследования показали заметное увеличение размера и объемной плотности дисперсных наночастиц  $\alpha$ -фазы (ОЦК) в области обнаруженной аномалии механического поведения. Характерный размер частиц, при котором зафиксирован максимум параметра  $K_{Ic}$ , соответствует 110-120 нм при объемной плотности  $1.3 \text{ мкм}^{-3}$  кристаллической фазы. Дальнейший (при более высоких температурах отжига) спад трещиностойкости связан с появлением в структуре боридов  $(Fe,Ni)_3B$  и с полной объемной кристаллизацией материала. Обнаруженное явление пластификации связано с эффективным торможением квазихрупких трещин, возникших и растущих в аморфной матрице, на наночастицах в результате приложения внешней нагрузки.

**Лазерное облучение.** С помощью численного моделирования тепловых полей с учётом теплофизических характеристик АС осуществлён детальный подбор параметров лазерного воздействия для получения АНК [7]. На основе этого были изготовлены образцы АНК путем облучения в импульсном режиме ленточных АС систем Fe-Ni-B и Co-Fe-Cr-Si-B эксимерным ультрафиолетовым KrF лазером (с длиной волны  $\lambda = 248 \text{ нм}$  и длительностью импульса  $\tau = 20 \text{ нс}$ ). При варьировании числа импульсов получены тонкие кристаллические слои на поверхности лент АС, двух/трехслойные композиты-«сэндвичи» из аморфно-кристаллических составляющих (рис. 1 а), а также полностью объемные кристаллические сплавы. Кроме того, из АС изготовлены композитные материалы (плотно покрытые, полосовые, "шахматные"), представляющие собой аморфную матрицу, армированную кристаллическими областями, которые были сформированы в строго заданных технологических позициях по поверхности и в объёме быстрозакалённых лент АС за счет селективного воздействия лазера. Установлено, что чередование в композите в шахматном порядке кристаллических и аморфных зон в соотношении приблизительно 1:5 по объемной доле, является оптимальным для сочетания высоких значений прочности и удовлетворительной пластичности. Показано, что зависимость микротвёрдости АС  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$  от числа импульсов лазерного воздействия является немонотонной функцией. Данное поведение обусловлено последовательной сменой структурной релаксации в АС (с изменением локального композиционного и топологического упорядочения) на процесс кристаллизации (с зарождением и выделением кристаллических фаз, ростом зёрен) при лазерной обработке. Показано, что режим облучения с частотой следования импульсов  $2 \text{ Гц} \leq f \leq 20 \text{ Гц}$  (при  $n = 100$ ,  $E_j = 150 \text{ мДж}$ ,  $W = 0.6 \text{ Дж/см}^2$ ) улучшает и эффективно поддерживает высокие значения микротвёрдости АС  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17.2}$  при сохранении аморфности в структуре [8].

**Кручение под высоким давлением (КВД).** Получены деформационно-индуцированные композиты из чередующихся слоёв АС  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$  и  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17}$  (рис. 1 б) путем их консолидации КВД в камере Бриджмена [9].

Усреднённое значение микротвёрдости (прочности) композита после КВД при  $N > 4$  превосходит значение  $HV$  для его отдельных аморфных составляющих, из которых он образован, т.е. наблюдается синергический эффект неаддитивности значения  $HV$  [10]. Установлено три стадии эволюции структурно-фазового состояния исследованных композитов. На первой стадии деформации ( $N = 1-3$ , где  $N$  – число полных оборотов подвижной наковальни) АС  $Fe_{53.3}Ni_{26.5}B_{20.2}$  и  $Co_{28.2}Fe_{38.9}Cr_{15.4}Si_{0.3}B_{17}$ , составляющие композит, деформируются достаточно независимо друг от друга,

обеспечивая лишь механическое «сцепление» соседних слоёв. На второй стадии КВД ( $N = 4-5$ ) происходит межфазное взаимодействие в тонких приграничных областях с возможным образованием боридных фаз, которое, вероятнее всего, ответственно за эффект неаддитивного (синергического) упрочнения (роста значения  $HV$ ). Наблюдается частичное вихревое перемешивание, однако фрагменты слоистой структуры все ещё сохраняются. На третьей стадии КВД ( $N = 6-9$ ), по мере увеличения  $N$  переносимые вихревые потоки вещества коагулируют вплоть до полного перемешивания и образования гомогенного многокомпонентного сплава. По существу, это приводит к «исчезновению» исходного композита [11].

Для АС  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$ , определены два альтернативных способа обработок, при которых в аморфно-нанокристаллическом состоянии (в аморфной матрице с упрочняющими нанокристаллическими частицами, как на рис. 1 а) сохраняется высокий уровень как магнитных, так и коррозионных свойств: 1) КВД при  $N = 2-3$  и давлении 4 ГПа; 2) вакуумный отжиг в диапазоне температур  $T_{ан} = 713-748$  К с выдержкой 10 мин [12].

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-08-00341 "А").**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закалённые из расплава. – М.: Физматлит, 2012. 360 с.
2. Пермякова И.Е., Глезер А.М. Аморфно-нанокристаллические композиты: получение, структура, свойства // В кн. "Перспективные материалы и технологии: монография: в 2 томах / под ред. чл.-корр. Рубаника В.В. – Витебск: УО "ВГТУ", 2019. Т. 1. С. 5-21.
3. Glezer A.M., Permyakova I.E., Shurygina N.A., Rassadina T.V. Structural features of crystallization and hardening of amorphous alloy in the Fe-Cr-B system // Inorganic materials: Applied research. 2012. V. 3. No. 1. P. 23-27.
4. Glezer A.M., Manaenkov S.E., Permyakova I.E. Structural mechanisms of plastic deformation of amorphous alloys containing crystalline nanoparticles // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2007. V. 71. No. 12. P. 1702-1707.
5. Glezer A.M., Permyakova I.E., Manaenkov S.E. The mechanisms of interaction of slip bands with nanoparticles in amorphous-crystalline alloys // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2008. V. 72. No. 9. P. 1265-1266.
6. Glezer A.M., Permyakova I.E., Manaenkov S.E. Plasticizing effect in the transition from an amorphous state to a nanocrystalline state // Doklady Physics. 2008. V. 53. No. 1. P. 8-10.
7. Permyakova I.E. Modeling thermal fields in amorphous alloys during treatment with a pulsed excimer laser // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2020. V. 84. No. 7. P. 839-843.
8. Пермякова И.Е., Иванов А.А., Шеляков А.В. Применение лазерного облучения аморфных сплавов для получения аморфно-нанокристаллических композитов // Известия РАН. Серия физическая. 2021. № 7. С. 971-976.
9. Permyakova I.E., Blinova E.N., Shchetinin I.V., Savchenko E.S. Amorphous-alloy-based composites prepared by high-pressure torsion // Russian metallurgy (Metally). 2019. V. 2019. No. 10. P. 994-1001.
10. Permyakova I.E., Glezer A.M. Amorphous-nanocrystalline composites prepared by high-pressure torsion // Metals. 2020. V. 10. No. 4. P. 511 (1-19).
11. Permyakova I.E., Glezer A.M., Kovaleva A.I., Vakhrushev V.O. Three-Stage Evolution of the Structure and the Effect of Nonadditive Hardening of Layered Composites of Amorphous Alloys under High-Pressure Torsion // JETP Letters. 2021. V. 113. No. 7. P. 471-476.
12. Permyakova I.E., Glezer A.M., Savchenko E.S., Shchetinin I.V. Influence of external actions on magnetic properties and corrosion resistance of amorphous alloy  $Co_{70.5}Fe_{0.5}Cr_4Si_7B_{18}$  // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2017. V. 81. No. 11. P. 1310-1316.

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ СВС БОРИДОВ ТИТАНА С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Кулак М.М.<sup>1</sup>, Хина Б.Б.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>ИТА НАН Беларуси, г. Витебск, РБ, *mmk\_vit@tut.by*,

<sup>2</sup>ФТИ НАН Беларуси

<sup>3</sup>БГАА, г. Минск, РБ, *khina@tut.by*

**Введение.** Открытие самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), (диплом на открытие № 287) А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро с приоритетом от 5 июля 1967 года привело к развитию нового научного направления в области химической физики – структурной макрокинетики СВС-процессов [1], для которой важнейшим направлением развития 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 (состава и относительной пористости) – ограничено. Для СВС характерны неравновесные механизмы фазо- и структурообразования продукта. А для системы, находящейся в неравновесном состоянии, даже слабое внешнее воздействие может существенно изменить ее состояние [2, 3].

Эффективным способом воздействия на различные процессы получения новых материалов является использование физических полей, например, ультразвуковых колебаний (УЗК). В литературе имеется ряд работ по исследованию влияния УЗК на процесс СВС в классических системах титан-углерод (Ti-C) и титан-бор (Ti-B). Для этих систем получены некоторые данные по изменению характеристик горения и его концентрационных пределов при ультразвуковом воздействии. Однако влияние УЗК на структурно-фазовые состояния конечного продукта в современной литературе изучено в незначительной степени.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование влияния УЗК на параметры горения, фазовый состав и структуру СВС-продуктов в системе Ti-B, в которой имеется 3 равновесные фазы: TiB, Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> и TiB<sub>2</sub>.

С целью установления закономерностей процесса синтеза тугоплавких неорганических соединений при воздействии УЗК был создан лабораторный комплекс [4]. Синтез проводился в среде аргона при давлении 1 МПа. Ультразвуковые колебания создавались при помощи магнитострикционного преобразователя ПМС-15А-18, который запитывался от ультразвукового генератора УЗГЗ-4. 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  $\text{CuK}\alpha$  излучении.

Для металлографических исследований использовался оптический микроскоп “МИКРО-200”, оснащенный цифровой камерой и программой для количественного металлографического анализа “Image SP” [5]. Анализ проводился на 8-10 образцах с последующим усреднением результатов.

Микроструктура шлифов и морфология поверхностей 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<sup>e</sup> фирмы “Mettler Toledo” (Швейцария).

Для исследований использовали порошок титан с размером частиц менее 50 мкм и порошок бора аморфного с удельной поверхностью 16,5 м<sup>2</sup>/г. Мольное отношение бора к титану (параметр  $x$ ) в шихте варьировали от 0,75 до 2,25, что соответствует области составов от 42,9 до 69,2 ат. % В. Шихту прессовали в

цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 20-25 мм и просушивали в вакуумном сушильном шкафу при 100 °С. Относительная плотность образцов составляла 55–60 % [4].

Были проведены измерения температуры и скорости горения. Анализ данных показал, что снижение скорости распространения волны СВС при увеличении амплитуды УЗК происходит одновременно с уменьшением температуры горения данных составов. Это согласуется с положениями классической теории горения [6].

Уменьшение скорости и температуры горения при наложении УЗК на СВС-процесс в данной системе, связано с макроскопическим фактором – вынужденной конвекцией окружающего инертного газа в результате колебаний образца. Однако может также иметь место физическое, то есть нетепловое влияние ультразвука, которое должно проявляться в изменении структурно-фазового состояния продукта взаимодействия в волне СВС и его микроструктуры. Поэтому был проведен анализ микроструктуры, а также исследован фазовый состав продуктов синтеза с использованием РСА.

Анализ рентгенограмм показал, что после синтеза в системе присутствуют непрореагировавший титан, орторомбическая модификация TiB, фазы TiB<sub>2</sub> и Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. Также имеется небольшое количество кубической модификации фазы TiB; известно, что обе модификации этой фазы устойчивы при комнатной температуре.

Влияние УЗК на СВС разделено на тепловое и физическое (нетепловое). Тепловое воздействие связано с охлаждением поверхности образца из-за возникновения вынужденной конвекции окружающего газа, а физическое – с влиянием УЗК на комплексные процессы взаимодействия в волне СВС, такие как растекание расплава, гетерогенные реакции и массоперенос в жидкой фазе. Наложение УЗК на СВС-процесс приводит к изменению фазового состава продуктов синтеза. Для шихты состава Ti–1,0В содержание орторомбической модификации фазы TiB увеличивается от 78,2 % без УЗК до 82,9 % при амплитуде УЗК  $\xi = 10$  мкм, а содержание кубической модификации этой фазы уменьшается с 9,2 % при  $\xi = 0$  до 6,8 % при  $\xi = 10$  мкм. Для всех исследованных составов количество остаточного титана и фазы Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> уменьшается, а содержание фазы TiB<sub>2</sub> увеличивается. Установлено, что проведение СВС в поле УЗК приводит к изменению удельной теплоемкости конечных продуктов синтеза: при увеличении амплитуды УЗК она возрастает на 4–5 %. Таким образом, показано, что наложение УЗК на СВС является эффективным физическим методом целенаправленного регулирования структурно-фазовых состояний и, следовательно, свойств продуктов синтеза и может быть использовано в качестве средства управления процессом синтеза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / Г. Николис, И. Пригожин – М.: Мир, 1979. – 512 с.
3. Пригожин, И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2001. – 160 с.
4. Клубович, В.В. Ультразвук в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: монография / В.В. Клубович, М.М. Кулак, Б.Б. Хина. – Мн.: БНТУ, 2006. – 279 с.
5. Image S.P. [Электронный ресурс]: SYSPROG Software Development Company. – Режим доступа: <http://www.sys-prog.com>. 18.08.2018.
6. Зельдович, Я.Б. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б.Зельдович [и др.]. – М.: Наука, 1980. – 478 с.



## **ПЛАСТИЧЕСКОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК**

**Латыпов Ф.Т., Майер А.Е., Красников В.С.**

*Челябинский Государственный Университет, Челябинск, Россия  
latypovfanil@gmail.com*

В связи с развитием аддитивных технологий, упрощающих создание различных изделий сложной формы по сравнению с традиционными методами металлургии, возрастает интерес к влиянию пор, как неизбежно содержащихся, так и специально созданных в таких изделиях, на механические свойства металла. Мы применяем двухуровневый подход к изучению механического поведения пористых металлов при динамической деформации.

На микроскопическом уровне с помощью метода молекулярной динамики (МД) изучено влияние высокоскоростной деформации сжатия на пористые металлы. Кривые напряжение-деформация, пористость-деформация и энергия-деформация рассчитываются в диапазоне температур от 300 до 900 К для различных размеров пор. В последнее время нейронные сети все чаще используются в исследованиях [1,2]. Наборы данных, полученные в результате МД моделирования, используются для обучения нейронной сети. Обучение означает выбор параметров для минимизации отклонений от данных обучения. При помощи нейронной сети построено определяющее уравнение, описывающее зависимости компонент тензора напряжения от компонент тензора деформации при различных температурах и скоростях деформации, включая стадии упругой и пластической деформации. Также аппроксимированы кривые пористости и энергии системы.

На макроскопическом уровне в масштабе мишени и ударника проводится континуальное моделирование с использованием уравнений механики сплошной среды и обученной нейронной сети в качестве определяющего уравнения.

***Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проекты № 20-38-90209 и 20-08-00350) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание на проведение научных исследований ЧелГУ № 075-00992-21-00).***

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D.K. Rajaka, L.A. Kumaraswamidhas, S. Das. "On the influence of porosity and pore size on AISi17 alloy foam using artificial neural network." *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 29, 14–21 (2017).
2. M.B. Gorji, M. Mozaffar, J.N. Heidenreich, J. Cao, D. Mohr. "On the potential of recurrent neural networks for modeling path dependent plasticity." *J. Mech. Phys. Solids*, 143, 103972 (2020).



## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА АК12 С ПОДСЛОЕМ СВИНЦА, НАНЕСЕННОГО ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКОЙ

Комаров А. И., Сосновский И. А., Орда Д. В., Куриленок А. А.  
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь

**Введение.** Центробежная индукционная наплавка (ЦИН) является одним из известных и перспективных технологических приемов получения литых подшипников скольжения. Перспективным материалом покрытий выступают алюминиевые сплавы, которые широко используются в машиностроении. Однако основной проблемой, возникающей при создании комбинированных материалов системы сталь-алюминиевый сплав, является низкий уровень адгезионных свойств между материалами покрытия и основы.

В Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси разработан способ нанесения двухслойного покрытия на внутреннюю поверхность детали, который заключается в наплавке алюминиевого сплава одновременно с нанесением подслоя из легкоплавкого металла или сплава с более высокой массой, что позволяет получать заготовку за один технологический прием [1].

Целью данной работы является исследование процессов структурообразования и адгезионных характеристик комбинированного покрытия из сплава АК12 с подслоем из свинцового сплава, полученного центробежной индукционной наплавкой (ЦИН), за один технологический приём, с высоким уровнем сцепления покрытия со стальной основой.

**Материалы и методика исследования.** В качестве материала для наплавки покрытия был выбран алюминиево-кремниевый сплав АК12 (ГОСТ 1583-93). Для обеспечения адгезии наплавки из силумина со стальной основой в состав шихты вводился свинцовый сплав, из которого формировался подслоя. В качестве материала для формирования свинцового подслоя использовались отходы свинцовых аккумуляторных батарей с долей свинца не менее 88%.

Выбор свинцового сплава в качестве материала подслоя был сделан с учетом низкой взаимной растворимости свинца, алюминия и железа. При этом свинец обладает более высокой плотностью ( $11,3 \text{ г/см}^3$ ) и меньшей температурой плавления ( $327 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в сравнении с наплавляемым алюминиевым сплавом ( $2,7 \text{ г/см}^3$ ,  $578 \text{ }^\circ\text{C}$ ), что обеспечивало его оттеснение к стальной основе в процессе ЦИН.

Формирование покрытия на внутренней поверхности цилиндрической стальной заготовки, изготовленной из стали 20 (ГОСТ 1050-88), проводилось центробежным формованием предварительно подготовленной кусковой шихты, состоящей из сплава АК12, сплава свинца и покровного флюса, в режиме ступенчатого нагрева токами высокой частоты до температуры  $780 \text{ }^\circ\text{C}$  при скорости вращения  $1500 \text{ мин}^{-1}$ . После выхода на заданные технологические режимы осуществлялась изотермическая выдержка в течение 5 минут, а затем проводилось ускоренное охлаждение детали от температуры наплавления до температуры  $150\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Структурно-фазовое состояние полученных образцов исследовалось методами металлографического, рентгеноспектрального анализов и сканирующей микроскопии. Адгезионная прочность определялась путем выдавливания кольца покрытия из стальной обоймы. Испытания на адгезионную прочность проводились на универсальной компьютеризированной гидравлической машине INSTRONSatec 300LX. Скорость нагружения составляла  $1 \text{ мм/мин}$ .

**Результаты и их обсуждение.** Структура покрытия из сплава АК12. Металлографический анализ покрытия из сплава AlSi12 показал, что свинец не влияет на структурообразование алюминиевого сплава, которое обусловлено скоростью охлаждения заготовки. Нанесенное покрытие имеет эвтектическую структуру с зернами сферической формы  $\alpha$  – твердого раствора алюминия (рис. 1а). По мере приближения

к границе раздела со свинцовым сплавом частицы эвтектического кремния увеличивается, что связано с более длительным воздействием повышенной температуры в этой области. Железосодержащие включения игольчатой формы равномерно распределены по структуре сплава, размер которых незначительно увеличивается по мере приближения к свинцовому подслою, и достигает 150-200 мкм (рис. 1а).

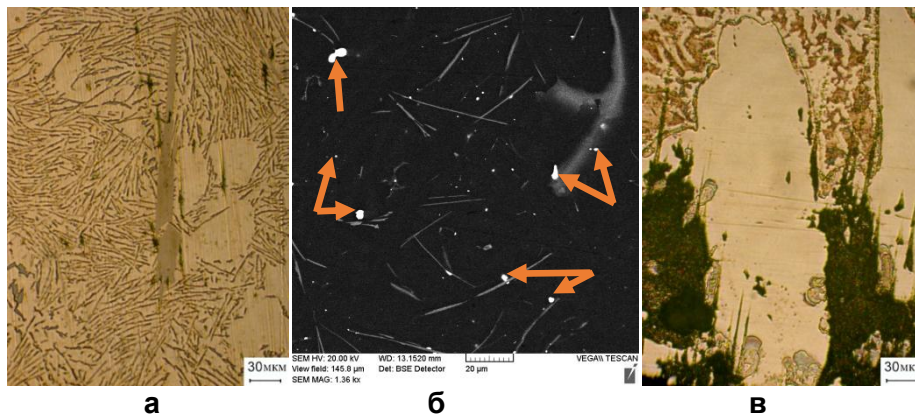


Рисунок 1 - Структура наплавленного покрытия из сплава АК12 и подслоя из свинца: а, б – структура сплава АК12 (стрелками указаны включения свинца); в – структура диффузионного слоя

При формировании алюминиевого покрытия с подслоем из свинцового сплава на поверхности стальной втулки наблюдается образование диффузионного алитированного слоя (рис. 1в). Его структура представлена вытянутыми зернами, направленными по нормали к поверхности, при этом со стороны подслоя наблюдается следы его растворение, о чем свидетельствуют ранее проведенные исследования [2].

Образование алитированного диффузионного слоя может протекать по следующему механизму. Согласно двойной диаграмме состояния Al-Pb [3], при использовании свинца в качестве подслоя при температуре 800 °С формируется расплав, который расслаивается на две жидкости: Al (4 ат.% Pb) и Pb (0,5 ат.% Al). Поскольку наплавка покрытия осуществляется под действием центробежных сил, более плотный расплав, Pb (Al), выталкивается на границу со стальной втулкой и служит барьером, предотвращая активный переход железа в алюминий, поскольку свинец в системе Pb-Fe имеет низкую растворимость железа, которая составляет 0,01 ат.% при температуре 800 °С. В то же время растворенный в свинце алюминий диффундирует на поверхность стальной основы, образуя алюминированный слой со структурой, характерной для жидкого алюминирования.

При этом согласно диаграмме состояния сплавов Al-Pb [3], в процессе кристаллизации расплава Al(Pb), при температуре 659°С, образуется расплав эвтектического состава, содержащий 0,17-0,19 ат.% ( $\approx$ 1,5-2 масс.%) Pb, из которого выделяются частицы Pb глобулярной формы диаметром 2-5 мкм (рис.1б, указаны стрелками). Наличие остаточного свинца в наплавленном покрытии подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (рис.2).

Дифракционная картина покрытия также выявляет наличие железосодержащих фаз, которые соответствует соединению  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi (рис.2).

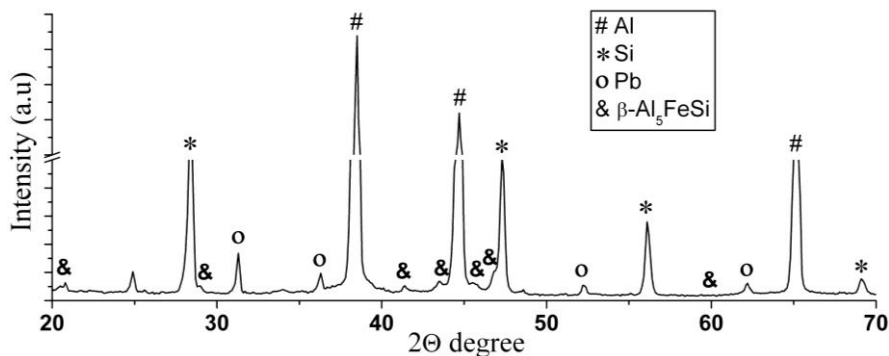


Рисунок 2 - Фрагмент дифрактограммы покрытия из сплава АК12

**Адгезионная прочность.** Анализ структуры зоны разрыва образцов покрытия со свинцовым подслоем показал, что отрыв покрытия происходит по толщине свинцового подслоя, при этом значение прочности сцепления ( $\sigma_a$ ) покрытия со стальной основой составляет 9-10 МПа. Поскольку предел прочности свинца при растяжении составляет 11-13 МПа, можно сказать, что величина адгезии примерно равна пределу прочности подслоя свинца при растяжении. Учитывая, что сталь в нормальных условиях не смачивается расплавом свинца, достаточно высокая адгезия свинцового подслоя к стальной втулке может быть объяснена образованием алитированного слоя. Наличие алюминированного слоя как условие обеспечения высокой адгезии при осаждении сплава Al-Pb на стальную основу было также показано в работе [4].

**Выводы.** Показано, что свинец может использоваться в качестве материала подслоя при изготовлении композиционной втулки с функциональным слоем из алюминиевого сплава. Протекающие в процессе наплавки процессы сепарации расплава обеспечивают образование четкой границы раздела алюминиевого сплава со свинцовым подслоем, при этом адгезионная прочность основного покрытия близка к прочностным свойствам свинца и обеспечивается образованием алитированного слоя. Однако, в связи с протекающими процессами растворения стальной основы и насыщения алюминия железом следует контролировать время выдержки расплава или использовать приемы модифицирования сплава покрытия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Способ нанесения двухслойного покрытия на внутреннюю поверхность детали: пат. ВУ 23365 / Белоцерковский М.А., Комаров А.И. Сосновский И.А., Курилёнок А.А., Искадарова Д.О. – Оpubл. 30.04 2021.
2. Технологические особенности получения биметаллических втулок с антифрикционным покрытием из сплава АК12 / М.А. Белоцерковский [и др.] // Актуальные вопросы машиноведения. Сборник научных трудов: сб. науч. тр. – Минск, 2020. – Вып. 9. – С. 336–341.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишев – Москва: Машиностроение, 1997 – 3т.
4. Effect of Si on the interfacial bonding strength of Al-Pb alloy strips and hot-dip aluminized steel sheets by hot rolling / An J., Liu Y.B., Zhang M.Z., Yang B.–Materials Processing Technology – 2002. – Vol. 120, - P. 30-36.

**МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ  
МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ФЕРРИТОВ И СОДЕРЖАЩИХ ИХ КОМПОЗИТОВ**

**Киселева Т.Ю.<sup>1</sup>, Григорьева Т.Ф.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Московский государственный Университет им.М.В.Ломоносова, Физический факультет, г.Москва, Россия, Kiseleva.tyu@gmail.com*

*<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г.Новосибирск, Россия*

В работе рассматриваются возможности гамма-резонансной спектроскопии в исследовании механосинтезированных частиц железосодержащих оксидов и содержащих их композиционных металл-оксидных, полимер-оксидных систем, являющихся основой для формирования алгоритмов целенаправленного синтеза нанокристаллических функциональных материалов для магнитоабразивных, радиационно-защитных и конструкционных целей.

В настоящее время существует целый спектр структурных методов, которые позволяют исследовать дисперсные системы на атомно-молекулярном уровне. Однако, при переходе к нанoshкале каждый из методов имеет ограничения. Серьезные трудности возникают при изучении особенностей структуры и электронного строения составляющих систему наночастиц, при установлении связи между их структурой и реакционной способностью, а также при исследовании поведения системы как целого. Потребность в использовании возможностей высокочувствительных неразрушающих методов исследования структуры и свойств веществ по-прежнему крайне высока. Метод ядерной гамма-резонансной спектроскопии (мессбауэровской спектроскопии) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  ввиду своей исключительной разрешающей способности, высокой информативности обеспечивает получение как качественной, так и количественной информации о локальном фазовом составе, размерных эффектах, сверхтонких магнитных и межчастичных взаимодействиях, химическом состоянии атомов. Данный метод обладает характеристическими временами измерения, находящимися в интервале ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$ с), что позволяет получать дополнительную информацию о динамике ядер. Однако, т.к метод позволяет получать в основном локальные характеристики атомов железа и их ближайшего окружения, его можно успешно использовать и получать уникальную информацию только при совмещении с макро-характеристиками, полученными другими структурными методами. Систематический анализ результатов мессбауэровских исследований железосодержащих композитов возможен исключительно в рамках комплексного подхода, с согласованным использованием возможностей различных дополняющих методов (таких как рентгеновская дифракция, электронная микроскопия, оптическая и молекулярная спектроскопия, магнитные методы). Разработанные современные инструментальные возможности классической мессбауэровской спектроскопии, реализованной в различных геометриях от традиционного варианта резонансного поглощения и рассеяния, до измерений вторичных процессов, а также температурные измерения «in situ», позволяют с высокой достоверностью устанавливать корреляции между, составом, структурой, размером и свойствами функциональных составляющих материала.

В работе освещается ряд методологических аспектов спектроскопических мессбауэровских исследований для количественного и качественного фазового анализа, исследования локальных состояний на межфазных границах и поверхностях частиц, обусловленных особенностями механохимического синтеза, рассматриваются возможности анализа температурных зависимостей сверхтонких параметров спектров механосинтезированных систем, которые при совмещении с методами термоанализа позволяют оценить реакционную способность и стабильность сформированной композиционной структуры..

На ряде железосодержащих композиционных систем, содержащих оксиды, интерметаллические фазы, полимеры, приводятся примеры того, как анализ тонкой структуры гамма-резонансных спектров позволяет решать нестандартные задачи

исследования свойств функциональных метастабильных наноструктурных материалов, идентифицировать области различного магнитного и структурного порядка, выявлять сверхмалые концентрации магнитной фазовой неоднородности.

Все это позволяет продемонстрировать эффективность мессбауэровских исследований для применения при разработке технологических составов методами механохимии.

**Представленные в докладе материалы выполнены в рамках совместных проектов РФФИ-Монг №19-52-44003/20 и РФФИ-БРФФИ №20-53-00037.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Киселева, Т.Ю., Новакова, А.А. Мессбауэровская спектроскопия в технологии нанокompозитных функциональных материалов. Известия РАН. Серия физическая. 2015. Т. 79, № 8. С. 1132–1138

2. Kiseleva, T. Y., Ilyushin, A. S., Lazareva, E. V., Ivanenko, I. P., Yakuta, E. V., Zholudev, S. I., Kovaleva, S. A., Devyatkina, E. T., Grigoryeva, T. F. et al Structure and magnetic properties of mechanochemically synthesized uhmwpe/ferrite composites as precursors for electromagnetic shielding materials. *Journal of Physics: C.S.* 1347, 012029 (2019), 1–10.

3. Kovaliova, S., Šepelák, V., Grigoreva, T., Zhornik, V., Kiseleva, T., Khomich, M., Devyatkina, E., Vosmerikov, S., Vityaz, P., and Lyakhov, N. Mechanochemical synthesis of composites in chemically non-reacting and exothermically reacting systems for magnetic abrasive media. *Journal of Materials Science* 53, 19 (2018), 13560–13572.

4. Kiseleva, T., Alexey, L., Talako, Kovaleva, S., Grigoreva, Novakova, A., and N. L. Mossbauer spectroscopy study of Fe@ZrO<sub>2</sub> nanocomposites formation by MA SHS technology. *Hyperfine Interactions* 239 (2018), 1–14.

5. Kiseleva, T., Novakova, A., Zimina, M., Polyakov, S., Levin, E., and Grigoryeva, T. Mechanochemically induced formation of amorphous phase at oxide nanocomposite interfaces. *Journal of Physics: C.S.* 217, 1 (2010), 012106–012106.

## ЗАВИСИМОСТЬ ФРАКТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ХРОМА ОТ СТЕПЕНИ РАЗВИТОСТИ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ

Сдобняков Н.Ю.<sup>1</sup>, Антонов А.С.<sup>1,2</sup>, Кошелев В.А.<sup>1</sup>, Анофриев В.А.<sup>1</sup>, Иванов Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, Тверь, Россия, nsdobnyakov@mail.ru

<sup>2</sup>Тверская государственная сельскохозяйственная академия, Тверь, Россия

Развитие современных методик создания наноразмерных пленочных структур с заданными физическими свойствами (например, оптическими или электрическими свойствами) заставляет исследователей осуществлять поиск универсальной характеристики поверхности, которая могла бы описывать весь комплекс высотных характеристик на заданном масштабе и описывать степень развитости рельефа. В рамках развиваемого нами подхода [1, 2] параметр фрактальной размерности может и должен использоваться в качестве эффективной характеристики развитости микро- и наноструктуры шероховатой поверхности, а величина фрактальной размерности эквивалентно заменяет целый комплекс амплитудных и шаговых характеристик шероховатости поверхности. Ранее в [3] были описаны результаты исследования морфологии рельефа наноразмерных пленок хрома на поверхности слюды с помощью сканирующего зондового микроскопа. Описаны характерные особенности нанорельефа поверхности исследуемых пленок, включая фрактальные свойства. Полученные данные по фрактальной размерности сравниваются с имеющимися экспериментальными данными (имеется работа [4], в которой для достаточно крупных агломератов (до 10 мкм) установлено, что покрытия из хрома образуют высокоразвитый «фрактальный рельеф» –  $\bar{D}_c = 2,95$ ), а также данными полученными с использованием сканирующей туннельной микроскопии. Предложены рекомендации по развитию технологии «выращивания» структур с заданной морфологией поверхности. Однако, несмотря на комплексный подход, использованный в [3], ряд открытых вопросов по формированию фрактальных структур на поверхности наноразмерных пленок хрома остается. В частности, как правило, при подготовке образцов методом электронно-лучевого напыления для пленок хрома, проведенные исследования свидетельствуют о формировании достаточно развитого фрактального рельефа. Однако к настоящему времени отсутствуют данные о взаимосвязи характера рельефа и наблюдаемых значений фрактальной размерности. Как правило, авторам проще исследовать простой рельеф типа «плато» [1, 2]. Однако в ряде случаев формирование развитого рельефа с точки зрения высотных параметров может иметь определенный практический интерес [5, 6]. Кроме того, интерес представляет описание специфических особенностей наноразмерных пленок (например площадь локальных зон, в которых не сформировался «фрактальный рельеф», пределы значений для фрактальной размерности профиля и поверхности и т.д.). В настоящей работе в качестве объектов исследования использованы наноразмерные пленки хрома толщиной 90 нм (см. рис. 1) на подложке из слюды. Проанализировав шероховатость поверхности с использованием программного продукта [7], нами были определены морфологические характеристики поверхности пленки хрома, а именно высотные параметры (см. данные Таблицы 1): среднее арифметическое из абсолютных значений

отклонений профиля в пределах базовой длины  $S_a = \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)| / MN$ ,

среднеквадратичное отклонение  $S_q = \sqrt{\sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l)]^2} / MN$ , сумма средних

абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины  $S_{10z} = \left( \sum_{i=1}^5 |z_{\max i}| + \sum_{i=1}^5 |z_{\min i}| \right) / 5$ ,

значения определены в соответствии с методикой, описанной в работах [1-3].

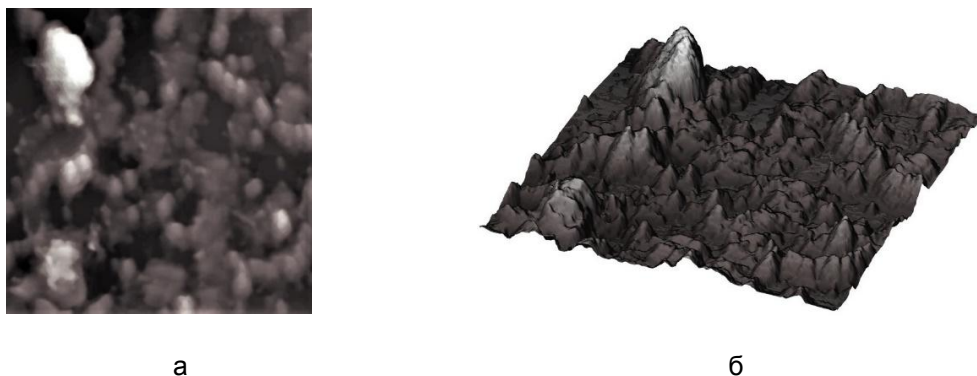


Рисунок 1 - Изображение поверхности (а) и 3D изображение (б) поверхности наноразмерной пленки хрома. Размер области сканирования 5 мкм

Таблица 1 - Диапазон изменения морфологических характеристик поверхности наноразмерной пленки хрома на слюде на исследованных масштабах

Граница диапазона*	$S_a$ , нм	$S_q$ , нм	$S_{10z}$ , нм	$\bar{D}_c$
минимальное значение	14,09	17,04	81,98	2,12
максимальное значение	62,45	74,63	257,07	2,19

Установлено, что для наноразмерных пленок хрома, в отличие, например, от пленок никеля [3] на исследованных масштабах (1,5 мкм, 2,5 мкм и 5 мкм) характерно формирование как развитого с точки зрения высотных параметров рельефа, так и рельефа по типу «плато», при этом практически отсутствуют локальные зоны, в которых не сформировался «фрактальный рельеф». Кроме того, сравнение полученных значений  $\bar{D}_c$  с данными работы [3] показывает, что пленки с развитым с точки зрения высотных параметров рельефом могут формировать фрактальную структуру, характеризующуюся более высокими значениями  $\bar{D}_c$ .

**Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сдобняков Н.Ю., Зыков Т.Ю., Базулев А.Н., Антонов А.С. Определение фрактальной размерности островковых плёнок золота на слюде // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». 2009. Вып. 6. С. 112-119.
2. Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография. Тверь: ТвГУ, 2019. 168 с.
3. Иванов Д.В., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю. и др. Фрактальные свойства наноразмерных пленок никеля и хрома // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2019. – Вып. 11. – С. 138-152.
4. Sokolov Yu.V., Zheleznyĭ V.S. Synthesis, structure, and some physical properties of carbon and chromium deposits possessing a fractal structure // Technical Physics Letters. 2003. V. 29. № 8. P. 627-628.
5. Slătineanu L., Dodun O., Coteață M., Beșliu I. Nanoreliefs obtained by various machining methods. In: Nanostructures and thin films for multifunctional applications. Springer International Publishing Switzerland. 2016. Ch. 14. P. 447-472.
6. Shedd G.M., Russel P.E. The scanning tunneling microscope as a tool for nanofabrication // Nanotechnology. 1990. V. 1. P. 67-80.
7. Image Analysis P9. Справочное руководство. М.: NT-MDT SI, 2019. 582 с.

## **ВЛИЯНИЕ РКУП НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Al-Ca**

**Рогачев С.О.<sup>1,2</sup>, Наумова Е.А.<sup>1,3</sup>, Карелин Р.Д.<sup>1,2</sup>, Дорошенко А.В.<sup>1</sup>, Юсупов В.С.<sup>2</sup>,  
Андреев В.А.<sup>2,4</sup>, Хаткевич В.М.<sup>1,5</sup>, Перкас М.М.<sup>2</sup>, Бондарева С.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>МГТУ «Станкин», г. Москва, Россия

<sup>4</sup>ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», Москва, Россия

<sup>5</sup>ООО «ТМК НТЦ», Москва, Россия

E-mail: csaap@misis.ru

В работе изучено влияние равноканального углового прессования (РКУП) на структуру и механические свойства эвтектического алюминиевого сплава Al-3.5% Ca-0.9% Mn-1.3% Fe-0.1% Zr-0.1 % Sc в исходно литом состоянии. РКУП проводили на образцах диаметром 20 мм и длиной 100 мм в изотермических условиях при температуре 200 °С, используя маршрут В<sub>с</sub>, угол пересечения каналов 110° и число проходов  $N = 6$ .

Металлографический анализ структуры образцов сплава исходного состояния и после РКУП проводили на оптическом микроскопе MicroMet 5101 (Buehler) после травления шлифов в 5% HF. Обработку фотографий и расчет размеров и поверхностной доли структурных составляющих выполняли в программе ImageExpertProIII.

Испытания на одноосное растяжение образцов сплава исходного состояния и после РКУП проводили на универсальной испытательной машине INSTRON-5966 при комнатной температуре со скоростью растяжения 1 мм/мин. Разрывные плоские образцы из сплава после РКУП вырезали в направлениях нормальном и продольном направлению прессования.

По данным оптической микроскопии, структура сплава в исходном состоянии состояла из дендритов на основе твердого раствора (Al) и эвтектики на основе [(Al) + Al<sub>4</sub>Ca]. В результате РКУП происходит укрупнение дендритов за счет их слияния друг с другом. Средний поперечный размер дендрита (Al) в результате РКУП увеличивается с  $6.4 \pm 0.7$  до  $9.4 \pm 1.1$  мкм, а суммарная доля дендритов (Al) на поверхности шлифа увеличивается с 54 до 61 %.

Пределы текучести и прочности сплава исходного состояния составили  $122 \pm 3$  и  $185 \pm 5$  МПа, соответственно, при относительном удлинении  $7 \pm 0.5$  %. Пределы текучести и прочности сплава после РКУП в продольном направлении составили  $257 \pm 2$  и  $312 \pm 8$  МПа, соответственно, при относительном удлинении  $1.5 \pm 0.5$  %. Пределы текучести и прочности сплава после РКУП в поперечном направлении составили  $257 \pm 2$  и  $281 \pm 2$  МПа, соответственно, при относительном удлинении  $3.0 \pm 0.5$  %. Таким образом, пределы текучести и прочности сплава после РКУП увеличились, соответственно, в 2 и 1.5–1.7 раза. При этом произошло существенное уменьшение относительного удлинения. Предел прочности поперечного образца после РКУП меньше, а относительное удлинение немного больше, чем продольного образца.

**Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00328-21-00. Алюминиевые сплавы получены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-19-00746).**



## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНО-АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИТА ПОСЛЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

Рогачев С.О.<sup>1,2</sup>, Сундеев Р.В.<sup>1,3</sup>, Андреев В.А.<sup>2,4</sup>, Юсупов В.С.<sup>2</sup>, Хаткевич В.М.<sup>1,5</sup>,  
Токарь А.А.<sup>1,2</sup>, Николаев Е.В.<sup>1</sup>, Бондарева С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>РТУ МИРЭА, Москва, Россия

<sup>4</sup>ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», Москва, Россия

<sup>5</sup>ООО «ТМК НТЦ», Москва, Россия

E-mail: csaap@misis.ru

**Введение.** Создание нового материала, обладающего одновременно повышенной прочностью, удовлетворительной пластичностью, электропроводностью и малой плотностью является актуальной научной проблемой для электротехники и электроэнергетики. В качестве основы для такого материала рассматриваются плакированные композиты на основе меди и алюминия.

Направлением в области создания композиционных металлических материалов, получившим сегодня новое развитие, является создание в их компонентах ультрамелкозернистой структуры, обеспечивающей их более высокую прочность [1]. Такие структуры могут быть сформированы при больших пластических деформациях (РКУП, аккумуляруемая прокатка, ротационная ковка и др.).

Ранее ротационной ковкой были получены композиционные провода «алюминиевый сплав/медь», обладающие повышенной прочностью [2]. Однако известно что, используя различный тип укладки компонентов (дизайн), можно варьировать комплекс свойств композиционного материала.

Поэтому цель данной работы – получение композиционных образцов на медно-алюминиевой основе с различным типом укладки компонентов методом ротационной ковки и изучение их механических свойств после разной степени обжатия.

**Материалы и методики исследования.** Использовали два варианта укладки компонентов медно-алюминиевой композиционной заготовки. По 1-му варианту заготовка представляла собой стержень из алюминиевого сплава Д16 диаметром 12 мм, помещенный в оболочку из технической чистой меди с внешним диаметром 20 мм. По 2-му варианту вдоль заготовки между оболочкой и стержнем были уложены 5 волокон из стали типа 12Х18Н10Т диаметром 0.7 мм на одинаковом расстоянии друг от друга. Начальная длина заготовок составила 200 мм. Механическую обработку компонентов заготовки осуществляли на токарном станке СКЕ6130i с ЧПУ. Перед сборкой заготовки ее компоненты подвергали смягчающему отжигу в вакууме: при температуре 400 °С с выдержкой 2 ч для алюминиевого сплава и при температуре 500 °С с выдержкой 40 мин для меди. Сталь использовали в состоянии поставки (твердость 258 HV).

Ковку заготовки осуществляли на модернизированных двухбоекковых ротационно-ковочных машинах РКМ1 (В2129.01) и РКМ3 (В2127.01) при комнатной температуре. На больших диаметрах 20–10 мм подача заготовки осуществлялась вручную, на дальнейших проходах использовалась валковая подача, что обеспечивало более прямолинейную заготовку и равномерное распределение деформации по длине. Обжатие за проход составило 8–35 %. Конечный диаметр заготовки составил 5 мм.

Измерения микротвердости на поперечных шлифах композиционных образцов проводили методом Виккерса (нагрузка 50 г, время выдержки 10 с) на

микротвердомере-микроскопе MICROMET 5101 с цифровой камерой с использованием программы «ImageExpert MicroHardness 2». Данный прибор использовали также для изучения макроструктуры образцов.

Испытания на одноосное растяжение композиционных образцов диаметром 5 мм и длиной 100 мм проводили на универсальной испытательной машине Instron 5569 при комнатной температуре со скоростью растяжения 1 мм/мин.

**Результаты исследования.** На рисунке 1 показан типичный вид поперечного сечения композиционных заготовок «медь/алюминиевый сплав» и «медь/сталь/алюминиевый сплав» после ротационнойковки на диаметр 8.5 мм.

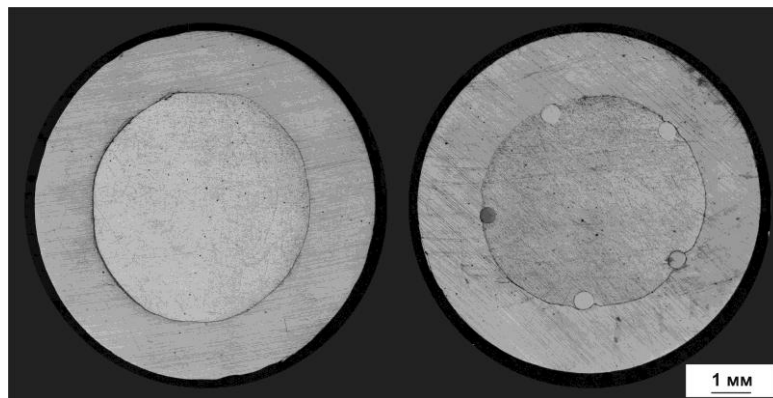


Рисунок 1 - Поперечное сечение композиционной заготовки «медь/алюминиевый сплав» (слева) и «медь/сталь/алюминиевый сплав» (справа) после ротационнойковки на диаметр 8.5 мм (оптическая микроскопия)

При уменьшении диаметра заготовки «медь/алюминиевый сплав» с 20 до 15 и 8.5 мм микротвердость алюминиевого стержня последовательно повышается с 67 HV до 88 и 107 HV, а медной оболочки – с 63 HV до 112 и 126 HV. При дальнейшем уменьшении диаметра заготовки до 5 мм микротвердость алюминиевого стержня повышается до 122 HV, а медной оболочки не изменяется. Таким образом, при конечном диаметре заготовки 5 мм микротвердость в поперечном сечении распределена равномерно. Такое же изменение микротвердости алюминиевого стержня и медной оболочки при увеличении степени обжатия наблюдается и для заготовки «медь/сталь/алюминиевый сплав». В этом случае при уменьшении диаметра заготовки с 20 до 15; 8.5 и 5 мм микротвердость стальных волокон повышалась с 258 до 428; 531 и 588 HV, а диаметр волокон уменьшался.

Механические свойства композиционных образцов «медь/алюминиевый сплав» и «медь/сталь/алюминиевый сплав» после ротационнойковки на диаметр 5 мм сопоставимы. Пределы текучести и прочности составили, соответственно, 355–370 и 390–395 МПа, при относительном удлинении 2–3 %.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта (грант № 21-32-70015).**

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Beygelzimer Y., Estrin Y., Kulagin R. Synthesis of hybrid materials by severe plastic deformation: a new paradigm of SPD processing Adv. Eng. Mater. 17 (2015). - 1853–1861.

[2] Рогачев С.О., Андреев В.А., Юсупов В.С. и др. Структура и механические свойства биметаллических проводов «алюминиевый сплав / медь» после ротационнойковки // Металловедение и термическая обработка металлов. 2020. № 12. С. 26-31.

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$

Босак Н.А.<sup>1</sup>, Чумаков А.Н.<sup>1</sup>, Бушинский М.В.<sup>2</sup>, Чобот Г.М.<sup>3</sup>, Баран Л.В.<sup>4</sup>,  
Шевченко А.А.<sup>3,5</sup>, Малютина-Бронская В.В.<sup>6</sup>, Иванов А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск

<sup>2</sup>ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Минск

<sup>3</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск

<sup>4</sup>Белорусский государственный университет, Минск

<sup>5</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск

<sup>6</sup>ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника”, Минск

**Введение.** В настоящее время активно исследуются сложные металлооксидные соединения с воспроизводимыми физико-химическими свойствами при различных внешних воздействиях. Такие материалы находят применение топливных элементах в качестве катодных материалов [1]. В данной работе проведены исследования тонких пленок  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$ , осажденных в вакууме на кремниевую подложку при многоимпульсном высокочастотном лазерном воздействии [2]. Изучена морфология полученных тонких пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлены особенности спектров пропускания в ближней и средней ИК-области и спектров отражения в видимой и ближней ИК-области, исследованы вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные (ВФХ) характеристики.

**Экспериментальная установка.** Пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  осаждались методом высокочастотного лазерного распыления керамической мишени в вакууме ( $p = 2,2$  Па). Экспериментальная лазерная установка ( $\lambda = 1,06$  мкм) с регулируемой частотой повторения лазерных импульсов от 5 до 50 кГц содержала: источник лазерного излучения, оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический модуль. Частота повторения лазерных импульсов изменялась за счет варьирования уровня накачки лазера и оптической плотности затвора из радиационно облученного кристаллического фторида лития LiF с  $F_2^-$ -центрами окраски; длительность лазерных импульсов на полувывсоте составляла  $\tau \sim 85$  нс. Осаждение макроскопически однородных тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения  $q = 36$  МВт/см<sup>2</sup> и частоте повторения импульсов  $f \sim 8-10$  кГц.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Carry 500 Scan. Спектры пропускания в средней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>. Измерения ВАХ и ВФХ проводились с помощью автоматизированного измерителя иммитанса E7-20 при комнатной температуре.

**Экспериментальные результаты и их анализ.** Методом атомно-силовой микроскопии установлена нанокристаллическая структура тонких пленок  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$ , полученных методом высокочастотного лазерного распыления керамической мишени (рис. 1). Средний латеральный размер структурных элементов составляет 40 нм. На поверхности пленок наблюдается незначительное количество крупных частиц высотой до 130 нм и латеральным размером 100-200 нм, при этом среднеарифметическая шероховатость не превышает 4,5 нм. Пропускание лазерно-осажденной пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  на кремнии в ближней ИК-области спектра (рис. 2а) падает от  $T = 3,1\%$  на длине волны  $\lambda = 1198$  нм до величины пропускания  $T = 2,3\%$  на длине волны  $\lambda = 2400$  нм. Коэффициент отражения  $R$  пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  (рис. 2б) уменьшается в области от  $\lambda = 360$  нм до  $\lambda = 636$  нм, достигая минимального значения  $R_{\text{мин}} = 1,04\%$ . Плавный рост коэффициента отражения начинается с  $\lambda = 550$  нм и достигает максимума  $R_{\text{макс}} = 14,3\%$  на длине волны  $\lambda = 1100$  нм.

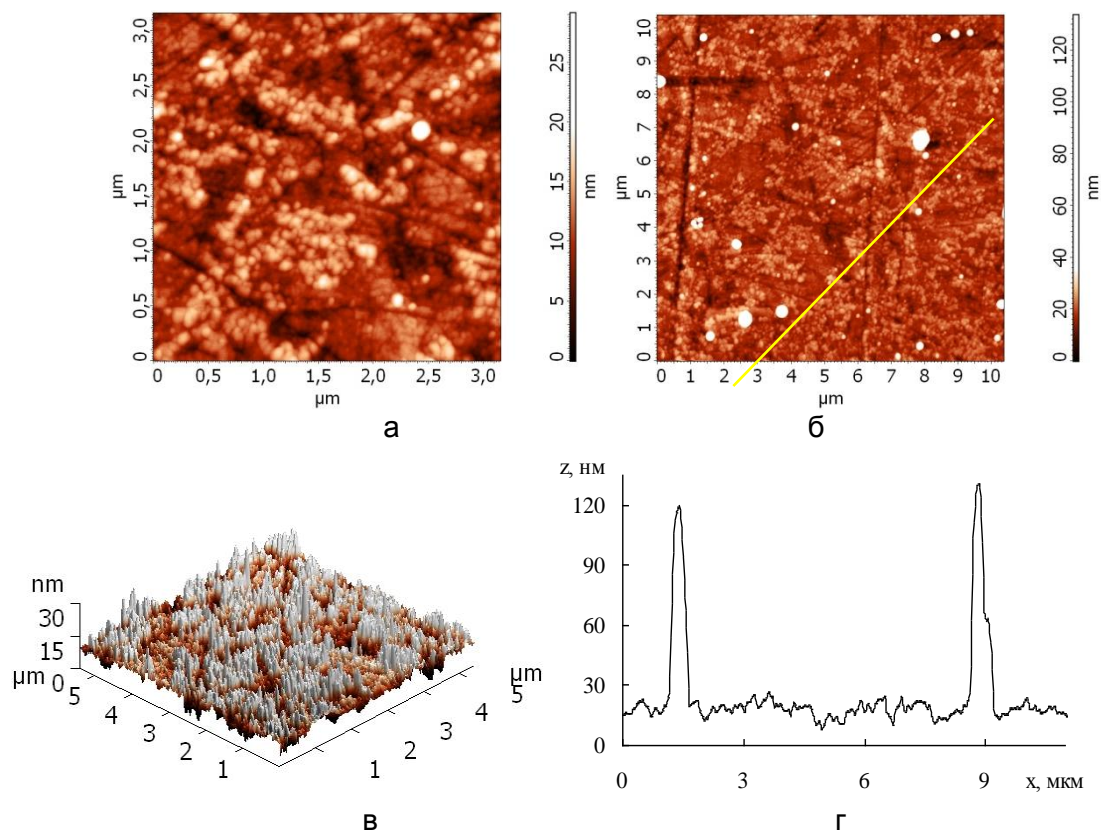


Рисунок 1 - АСМ-изображения поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  (а, б, в) и профиль сечения рельефа вдоль выделенной линии (г)

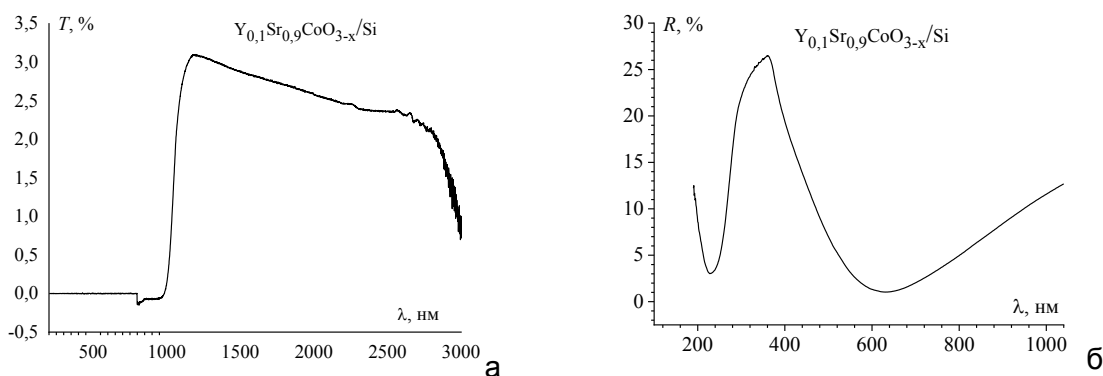


Рисунок 2 - Спектр пропускания лазерно-осажденной пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  на кремниевой подложке в ближней ИК-области (а). Спектр отражения лазерно-осажденной пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области (б)

На рис. 3а представлена вольт-амперная характеристика тонкой пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  на кремнии. При отрицательном потенциале на электроде к пленке можно выделить два участка, которые описываются степенной зависимостью тока от напряжения (характерно для тока, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ) в пленке окисла с глубокими ловушками):  $I \sim U^m$ :  $J \sim U^m$ , где  $m=3$  от  $-4$  В до  $-7,8$  В,  $m=4,6$  от  $-8$  В до  $-14,8$  В,  $m=2,7$  от  $-15$  В до  $-21$  В.

Вольт-фарадная характеристика (ВФХ) тонкой пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  на кремнии представлена на рис. 3б. На ВФХ в области модуляции емкости при отрицательных напряжениях наблюдается гистерезис, который при частоте сигнала 100 кГц порядка 1 В, при частоте сигнала 500 кГц порядка 3 В, а на частоте 1 МГц отсутствует. Это может быть связано с поверхностными состояниями вносящими вклад в общую емкость именно на этой частоте. Причем после 500 кГц емкость МОП-структуры не изменяется. Следовательно, 500 кГц это достаточно высокая частота переменного напряжения, когда процесс накопления неосновных носителей заряда не успевает за

изменением напряжения. Особенность ВФХ в области модуляции емкости от -3В до 0В в виде ступеньки так же может быть связана с нанокристаллической структурой пленки, обуславливающей присутствие глубоких ловушек в диэлектрике, которые и дают наличие гистерезиса на ВФХ.

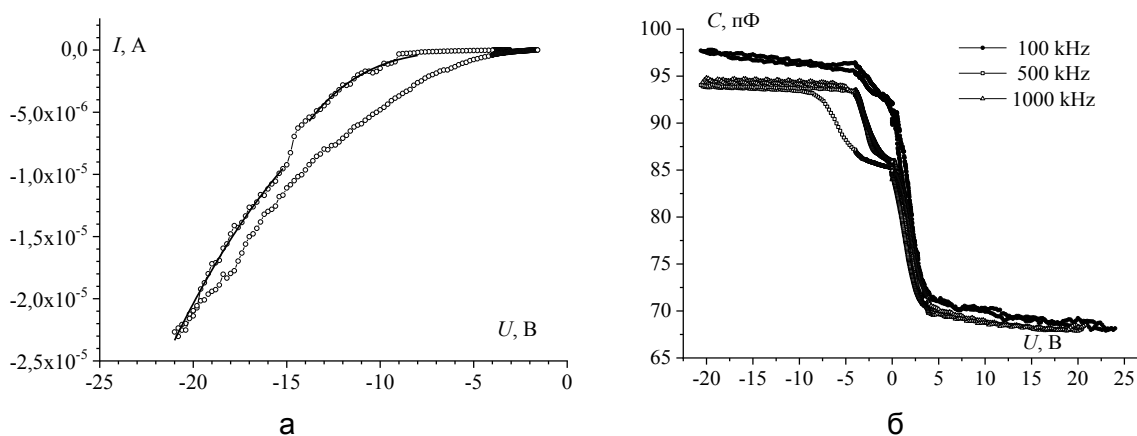


Рисунок 3 - Вольт-амперная (а) и вольт-фарадная характеристики тонкой пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  на кремнии

**Выводы.** Методом высокочастотного лазерного распыления получены нанокристаллические пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  со средним латеральным размером структурных элементов 40 нм и среднеарифметической шероховатостью 4,5 нм. Пропускание лазерно-осажденной пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  на кремнии в ближней ИК-области спектра падает от  $T = 3,1\%$  на длине волны  $\lambda = 1198$  нм до величины пропускания  $T = 2,3\%$  на длине волны  $\lambda = 2400$  нм. Коэффициент отражения  $R$  пленки  $Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}$  уменьшается в области от  $\lambda = 360$  нм до  $\lambda = 636$  нм, достигая минимального значения  $R_{\text{мин}} = 1,04\%$ . Плавный рост коэффициента отражения начинается с  $\lambda = 550$  нм и достигает максимума  $R_{\text{макс}} = 14,3\%$  на длине волны  $\lambda = 1100$  нм. Электрофизические свойства пленок определяются нанокристаллической структурой пленки, обуславливающей присутствие глубоких ловушек в диэлектрике, которые и дают наличие гистерезиса на ВАХ и ВФХ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С.А. Hancock, R.C.T. Slade, J.R. Varcoe, P.R. Slater. Journal of Solid State Chemistry. 184 (2011) 2972–2977.
2. Минько Л.Я., Чумаков А.Н., Босак Н.А. Квантовая электроника. - 1990. - Т.17, №11. - С. 1480–1484.

## **ПРОЧНОСТЬ И «ПЛАСТИЧНОСТЬ» КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

**Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Желтов М.А.,  
Овчинников П.Н., Васюков В.М.**

*Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,  
г. Тамбов, Россия, E-mail: aadmitr@yandex.ru*

Циркониевая керамика инженерного назначения (стабилизированная в тетрагональной фазе) является весьма востребованным материалом, что связано с уникальным сочетанием высокой вязкости разрушения, термической, химической и радиационной стойкости, низкой теплопроводности и высокой температуры плавления, а также биоинертности [1]. Изделия из циркониевой керамики находят широчайшее применение от машиностроения до медицины. Варьирование состава (разработка композитов на основе циркониевой керамики) и управление структурными характеристиками (плотность и размер кристаллитов) керамики позволяет в широких пределах изменять соотношение ее твердости и вязкости разрушения. Наибольший интерес прикладного характера вызывает циркониевая керамика, упрочненная оксидом алюминия (ATZ) [2]. К основным недостаткам «чистой» циркониевой керамики, или ATZ-керамики относятся низкотемпературная деградация (появление микротрещин в приповерхностных слоях при эксплуатации изделий в течение нескольких лет во влажной атмосфере) и хрупкость при комнатных температурах.

Использование альтернативных стабилизаторов тетрагональной фазы диоксида циркония, то есть переход от «традиционного»  $Y_2O_3$  к  $SeO_2$  или  $CaO$  позволяет значительно повышать стойкость керамики к низкотемпературной деградации [3,4]. Введение добавок может обеспечить переход к неупругой деформации композиционной керамики. Так, коллективом J. Chevalier [5] при комнатной температуре была обнаружена неупругая деформация (в процессе четырехточечного изгиба) ATZ-керамики, стабилизированной оксидом церия, с добавлением  $SrAl_{12}O_{19}$ . Наблюдаемую пластичность авторы [5] связывают с тетрагонально-моноклинными фазовыми превращениями диоксида циркония в области растягивающих напряжений, возникающих при изгибе. Однако, в деталях механизм наблюдаемого явления остается не выясненным. Тем не менее, на сегодняшний день, достоверно показана возможность создания композиционных керамик на основе диоксида циркония, одновременно обладающих высокими прочностными свойствами и запасом пластичности, путем управления их составом и структурными характеристиками. Таким образом, исследование нацелено на разработку многокомпонентных составов композиционной керамики на основе диоксида циркония, обеспечивающих комплексное улучшение рабочих характеристик (соотношений прочности и пластичности, твердости и вязкости разрушения) и повышение ресурса изделий, эксплуатируемых во влажной атмосфере.

В работе исследовали образцы циркониевой керамики (стабилизированной оксидом кальция), упрочненной оксидом алюминия с добавлением диоксида кремния. При изготовлении образцов, молярную концентрацию  $CaO$  по отношению к  $ZrO_2$  сохраняли неизменной  $C_{CaO} = 6,5$  мол.%, к полученной смеси добавляли 5,8 мол.%  $Al_2O_3$ , что, согласно данным [6], обеспечивает высокие соотношения твердости и вязкости разрушения ATZ-керамики. Концентрацию диоксида кремния по отношению к смеси  $CaO-ZrO_2+Al_2O_3$  варьировали в диапазоне от 0 до 6 мол.%. Методика изготовления образцов и методы диагностики их свойств детально описаны в [7]. Скорость деформации (одноосное сжатие) при комнатной температуре  $d\varepsilon/dt = 1$  мкм/с. Образцы  $CaO-ATZ+SiO_2$  керамики имели относительную плотность  $\geq 95$  %, средние размеры кристаллитов  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  имели значения  $\sim 100$  нм и  $\sim 250$  нм соответственно. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, основная доля ( $\geq 93$  %) диоксида циркония была стабилизирована в тетрагональной фазе.



На рис. 1 приведены в соответствие  $\sigma$ - $\varepsilon$ -диаграммы, зарегистрированные при деформировании одноосным сжатием при комнатной температуре образцов CaO-ATZ+SiO<sub>2</sub> керамики с различным содержанием диоксида кремния. Видно (кривая 1), что  $\sigma$ - $\varepsilon$ -диаграмма бескремниевой CaO-ATZ-керамики, может быть описана линейной функцией, то есть является характерной для хрупких материалов. Диаграммы 2 и 3, зарегистрированные при деформировании CaO-ATZ+SiO<sub>2</sub> керамик, содержащих 4 или 5 % диоксида кремния соответственно, имеют ярко выраженную стадию текучести. То есть, при введении 4 или 5 % SiO<sub>2</sub>, керамика приобретает пластичность при комнатной температуре. Эти образцы обладают более высоким пределом прочности и способны к большей относительной деформации. Таким образом, добавка SiO<sub>2</sub> (в указанных концентрациях) обеспечивает CaO-ATZ-керамике не только повышение прочности, но и запас пластичности. Увеличение концентрации диоксида кремния до 6 % приводит к охрупчиванию и резкому падению предела прочности (диаграмм 4).

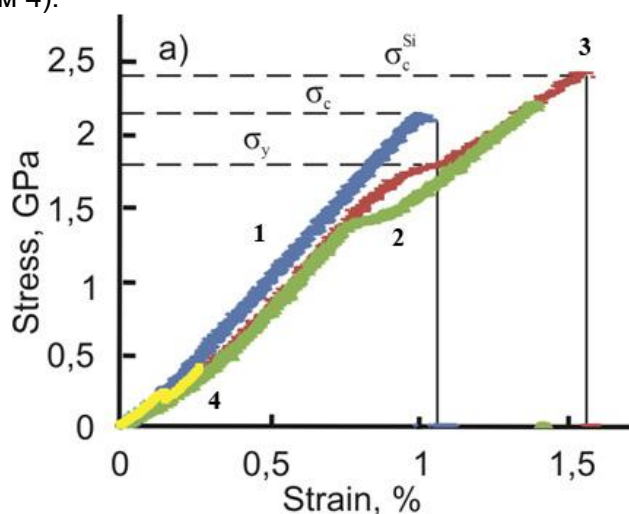


Рисунок 1 - Характерные  $\sigma$ - $\varepsilon$ -диаграммы, зарегистрированные в процессе одноосного сжатия композиционной керамики CaO-ATZ+SiO<sub>2</sub> при комнатной температуре

Сравнительный анализ микроструктуры образца CaO-ATZ+SiO<sub>2</sub> керамики до и после деформации (до стадии текучести) не выявил наличия образовавшихся макроскопических дефектов, или изменения взаимного расположения кристаллитов (ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Следовательно, не только при изгибе [5], но и при одноосном сжатии наблюдаемая низкотемпературная пластичность композиционной ATZ-керамики, по-видимому, является результатом механо-индуцированных тетрагонально-моноклинных превращений диоксида циркония.

Данные рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактомерии свидетельствуют о том, что введение диоксида кремния приводит к уменьшению доли тетрагональной фазы диоксида циркония в деформированной области. То есть, в кремнийсодержащих CaO-ATZ+SiO<sub>2</sub> керамиках действительно повышается трансформируемость тетрагональной фазы диоксида циркония. Следовательно, введение добавки SiO<sub>2</sub> в CaO-ATZ керамику способствует снижению энергетического барьера для тетрагонально-моноклинного перехода, тем самым увеличивая механо-индуцированную трансформируемость *t*-фазы ZrO<sub>2</sub>. Это может быть связано с тем, что кремнийсодержащая фаза, равномерно распределенная (согласно данным элементного картирования [8]) по границам кристаллитов, уменьшает механические напряжения на стыках зерен. Кроме того, диоксид кремния может взаимодействовать с оксидом кальция (с образованием силикатов кальция), вызывая дисбаланс в соотношении концентраций диоксида циркония и его стабилизатора (CaO).

Снижение энергетического барьера для механо-индуцированного тетрагонально-моноклинного перехода вызывает повышение роли трансформационного механизма упрочнения и обеспечивает рост вязкости разрушения. Действительно, выявлено 75-процентное увеличение вязкости

разрушения CaO-ATZ керамики при введении в ее состав 5 % SiO<sub>2</sub>. При этом наблюдается незначительное снижение твердости. Тем не менее, соотношение твердости и вязкости разрушения существенно повышается.

Показано, что использование CaO в качестве стабилизатора тетрагональной фазы ZrO<sub>2</sub>, вместо традиционного Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, позволило существенно повысить стойкость разработанной композиционной керамики к низкотемпературной деградации.

Таким образом, разработанный состав CaO-ATZ+SiO<sub>2</sub> керамики и технологические режимы ее изготовления обеспечивают запас пластичности (относительная деформация  $\varepsilon \sim 1,5$  %) при комнатных температурах, высокий предел прочности на сжатие ( $\sigma_c = 2,4$  ГПа), высокое соотношение твердости и вязкости разрушения ( $H = 10,9$  ГПа,  $K_C = 12,43$  МПа м<sup>1/2</sup>) и, наконец, повышенную стойкость к низкотемпературной деградации.

***Исследование выполнено при финансовой поддержке РФ (проект № 21-79-00068). Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина.***

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Basu B., Balani K.. Advanced structural ceramics. Hoboken: Wiley. 2011. 504 p.
2. Ghaemi M.H., Reichert S., Krupa A., Zykova A., Lobach K., Sayenko S., Svitlychnyi Y., Zirconia ceramics with additions of alumina for advanced tribological and biomedical applications, Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 9746–9752.
3. Lin J.-D., Duh J.-G., Lo C.-L., Mechanical properties and resistance to hydrothermal aging of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 77. P. 808–818.
4. Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Ефремова Н.Ю., Умрихин А.В., Стойкость фазового состава и механических свойств наноструктурированных композиционных керамик на основе CaO-ZrO<sub>2</sub> к гидротермальным воздействиям // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 39–45.
5. Chevalier J., Liens A., Reveron H., Zhang F., Reynaud P., Douillard T., Preiss L., Sergo V., Lughì V., Swain M., Courtois N., Forty years after the promise of «ceramic steel?»: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 1482–1513.
6. Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Жигачева Д.Г., Тюрин А.И., Структура и механические свойства композиционной керамики CaO-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при малых концентрациях корунда // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 1. С. 107-111.
7. Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Жигачев А.О., Овчинников П.Н., Прочностные свойства циркониевой керамики, упрочненной оксидом алюминия, с добавлением диоксида кремния // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 2. С. 259-263.
8. Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Жигачева Д.Г., Родаев В.В., Влияние диоксида кремния на стабильность фазового состава и механические свойства керамики на основе диоксида циркония, упрочненной оксидом алюминия // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. №. 12. С. 2108-2117.



## ПОЛИМЕРНЫЕ ФОТОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Грачев В.П.<sup>1\*</sup>, Барачевский В.А.<sup>2,3</sup>, Алдошин С. М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия;

<sup>2</sup>Центр Фотохимии Федерального научно-исследовательского центра  
«Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия;

<sup>3</sup>Межведомственный центр аналитических исследований при Президиуме РАН,  
Москва, Россия

\*E-mail: [grachov@icp.ac.ru](mailto:grachov@icp.ac.ru)

Фотохромные соединения (ФС) уже нашли применение в некоторых областях техники, в частности, в офтальмологических линзах, автоматически изменяющих светопропускание в зависимости от освещенности. Спектр применения ФС в перспективе очень широк - от крупногабаритных фотохромных солнцезащитных конструкций в жилых и производственных помещениях до оптических дисков с большим объемом памяти (более 1 Тбайт), фотомагнитных переключателей в средствах обработки информации и светочувствительных камуфляжных покрытий. В подавляющем большинстве действующих и потенциальных устройств на основе ФС в качестве матриц, в которых размещены ФС, используются полимеры и от свойств этих полимеров в значительной мере зависит эффективность работы полимерных фотохромных материалов (ПФМ).

Наибольший интерес в качестве полимера для солнцезащитных конструкций, на разработку которых преимущественно направлены были наши исследования, представляет полиметилметакрилат (ПММА) обладающий рекордным пропусканием в видимой области спектра (92 %) среди всех полимеров, а также высокой свето- и атмосферостойкостью. К недостаткам его можно отнести низкие скорости окрашивания и обесцвечивания фотохромных соединений введенных в объем полимера. Причиной низких скоростей является плотная упаковка макромолекул в ПММА, препятствующая осуществлению быстрых фотохромных превращений.

Одним из путей увеличения скорости фотохромных превращений спиросоединений в полимерных матрицах на основе ММА является сополимеризация его с алкилметакрилатами, имеющими объемные заместители. Введение в полимерную цепь звеньев сомономеров с объемными заместителями и увеличение длины боковой цепи метакрилатов приводит к увеличению свободного объема, снижению плотности молекулярной упаковки и, как следствие, уменьшению стерических затруднений для проявления сегментальной подвижности макромолекул. В эксперименте было получено почти двукратное увеличение констант скорости фотохимических превращений ФС.

Увеличить свободный объем в полимере можно путем введения в полимерную матрицу макромолекул высокоразветвленных полимеров. Были синтезированы линейные и разветвленные полиакрилаты (ПА), которые при температуре эксплуатации находятся в высокоэластическом состоянии и обладают повышенным свободным объемом; получены стекла ПММА, содержащие 0,2 % ФС и добавки ПА, и исследованы их спектрально-кинетические характеристики. Из анализа результатов выяснилось, что наличие ПА приводит к некоторому увеличению скорости темнового обесцвечивания ФС, а слабый эффект вызван преимущественным распределением ФС в ПММА, откуда был сделан вывод, что целесообразно закрепить ФС на макромолекулах ПА.

Были синтезированы функционализированные реакционно-способной метакрильной группой спиросоединения из класса хроменов: 3,3-ди(4-метоксифенил)-5-(N-метакрилоил-ε-аминогексаноил)-3H-нафто[2,1-b]пиран (**Ф-2**) и 3,3-ди(4-метоксифенил)-5-(N-метакрилоиламиноацетокси)-3H-нафто[2,1-b]пиран (**Ф-3**). В этих ФС абсолютно идентичные хромены разделены с метакрильной группой спейсерами различной длины. На их основе были получены сополимеры с этилакрилатом (**СП-2**,

**СП-3)** и исследованы их фотохромные свойства в растворах, пленках и полиметилметакрилатных стеклах.

Время полупревращения фотохрома с длинным спейсером Ф-2 и сополимера СП-2 в растворе ацетона одинаково, т.е полимерная цепь не оказывает влияния на скорость фотохромных превращений. В сухой пленке СП-2 время полупревращения возрастает в 2 раза. В ПММА скорость реакции темнового обесцвечивания ФС снижается в 20 раз, а при введении СП-2 в ПММА, скорость остается той же, что и в пленке СП-2, следовательно ФС, локализованное в полиакрилате, не испытывает влияния стеклообразной матрицы. Близкая картина наблюдается и для фотохрома Ф-3 с коротким спейсером. Снижается только скорость реакции в пленке СП-3 в 1.5 раза по сравнению с СП-2. Т.е. ФС с коротким спейсером уже испытывает ограничивающее подвижность влияние полиакрилатной цепочки. Таким образом, результаты выполненного исследования свидетельствуют о возможности управления в стеклах ПММА эффективностью фотохимических реакций хроменов путем введения их в сополимеры и варьируя длину спейсера.

Недостатком ПММА стекол является их низкая ударная прочность. В настоящее время ведутся работы, направленные на создание ударопрочного ПММА с сохранением высокого пропускания в видимой области света. При наличии хроменов, функционализированных метакрильными группами (по аналогии с Ф-2 и Ф-3), такие стекла можно делать фотохромными.

Другим направлением создания солнцезащитных фотохромных конструкций является разработка фотохромных многослойных полимерных энергосберегающих пленочных покрытий, которые можно крепить на новое или существующее остекление производственных и жилых помещений, а также транспортных средств.

Пленочное покрытие обеспечивает автоматическое изменение интенсивности светопропускания в видимой области спектра пропорционально освещенности за счет фотоактивации фотохромного полимерного слоя УФ составляющей солнечного излучения, проходящей через покрытие, отражающее инфракрасное (ИК) излучение. ИК -покрытие отражает большую часть теплового излучения, снижая тепловую нагрузку на фотохромный слой. В результате в летнее время обеспечиваются комфортные условия для жизнедеятельности человека и снижаются энергозатраты на кондиционирование помещения. Зимой ИК отражающее покрытие препятствует выходу теплового излучения через остекление, что позволяет экономить электроэнергию на обогрев помещения. В случае необходимости для ускорения процесса спонтанного обесцвечивания фотоактивированной фотохромной многослойной пленки предусматривается введение дополнительного прозрачного токопроводящего слоя, обеспечивающего нагревание фотохромного слоя.

По результатам обследования большого числа (более 40) ФС из класса спирооксазинов, синтезированных в ИХФ РАН, хроменов, синтезированных в ЦФ РАН, и коммерческих соединений были выбраны 2 коммерческих ФС с широким спектром поглощения, перекрывающим практически всю видимую область, и относительно высоким уровнем фотостойкости - Gray2 и Plum1.

Была проведена работа по подбору полимерных матриц, обладающих удовлетворительной адгезией к подложке. По результатам исследования адгезионных свойств, качества полимерной пленки, совместимости полимерных матриц с фотохромными соединениями и спектрально-кинетических характеристик фотохромных превращений ФС в полимерных пленках был сделан вывод, что в наибольшей степени приемлема матрица на основе сополимера АС (сополимера на основе акриловых и метакриловых мономеров), хотя ФС в нем обладают умеренной светостойкостью.

С целью оптимизации компонентного состава фотохромного слоя: повышения скорости спонтанного обесцвечивания мероцианиновой формы хроменов и повышения устойчивости фотохромных пленок к необратимым фотопревращениям на солнечном свету было проведено исследование влияния пластификаторов и фотостабилизаторов.

В результате проведенных исследований для изготовления фотохромных полимерных слоев многослойной фотохромной солнцезащитной и теплосберегающей пленки были выбраны фотохромные хромены Gray2 и Plum1, фотостабилизатор Тинувин 111, пластификатор дибутилфталат (ДБФ), а в качестве полимерного связующего – сополимер АС. К недостаткам Plum1 следует отнести появление необратимо окрашенной формы при длительном воздействии УФ-излучения в процессе исследования на фотостойкость.

Для обоснования целесообразности размещения фотохромного слоя в многослойной фотохромной пленке за ИК отражающим покрытием было предпринято исследование свойств фотохромного полимерного слоя на основе сополимера АС и Gray 2. Величина фотоиндуцированной оптической плотности фотохромного слоя, расположенного за ИК отражающим покрытием, снижается в 2 раза в результате уменьшения интенсивности УФ составляющей активирующего излучения, отражаемой ИК слоем. Вместе с тем многократно возрастает его устойчивость к фотодegradации.

Получить ПФМ, характеризующиеся высоким уровнем светочувствительности и скорости термической релаксации, можно, используя в качестве полимерной матрицы сами эластомеры, обладающие большим свободным объемом при температуре эксплуатации, в частности, полиуретаны (ПУ). Такие материалы могут представлять интерес для создания светочувствительных камуфляжных покрытий. Исследовано спектрально-кинетическое поведение функционализированного гидроксильной группой спирооксазина, введенного в полимерные матрицы ПУ. При ковалентном связывании ФС с матрицей по изоцианатным группам скорости фотохимических превращений зависят от способа введения ФС. При свободном распределении ФС в объеме полностью отвержденного полимера скорости фотохимических превращений коррелируют с модулем упругости полимерной матрицы.

#### Заключение

Показана возможность управления в стеклах ПММА эффективностью фотохимических реакций хроменов путем введения в ПММА добавок сополимеров, в которых хромен через спейсер определенной длины ковалентно связан с макромолекулой сополимера, обладающего большим свободным объемом.

Разработаны образцы многослойной фотохромной солнцезащитной и энергосберегающей полимерной пленки, состоящей из металло-окисного интерференционного покрытия, расположенного за ним фотохромного слоя, включающего фотохромный хромен Gray2, полимерное связующее АС, фотостабилизатор Тинувин 111 и дибутилфталат в качестве пластификатора. Пленки характеризуются следующими функциональными свойствами:

- |   |             |
|---|-------------|
| - постоянное отражение ИК излучения                   | – до 80%;   |
| - обратимое снижение интенсивности видимого излучения | – до 70%;   |
| - постоянное уменьшение интенсивности УФ излучения    | – до 99%;   |
| - энергосбережение                                    | – до 50%;   |
| - срок эксплуатации                                   | – до 2 лет. |

Эти пленки имеют клеевой слой, который обеспечивает их наклеивание на любое существующее остекление, что способствует повышению ударопрочности и взрывобезопасности силикатного остекления.

## ELECTRODEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF COCRFEMNNI HIGH ENTROPY ALLOY THIN FILMS

Popescu A.M.<sup>1</sup>, Constantin I.<sup>1</sup>, Burada M.<sup>1</sup>, Mitrica D.<sup>2</sup>, Olaru M.T.<sup>2</sup>, Badea C.I.<sup>2</sup>, Atkinson I.<sup>1</sup>, Calderon Moreno J.<sup>1</sup>, Neacsu E.I.<sup>1</sup>, Donath C.<sup>1</sup>, Banzoi F.<sup>1</sup>, Constantin V.<sup>1</sup>  
1 – “Ilie Murgulescu” Institute of Physical Chemistry-IPC, Laboratory of Electrochemistry and Corrosion, 202 Splaiul Independentei, Bucharest, Romania  
2 – National R&D Institute for Nonferrous and Rare Metals – IMNR, 102 Biruinței Blvd., Pantelimon, Ilfov County, Romania  
Email: popescuamj@yahoo.com

**Abstract:** In the current work CoCrFeMnNi high entropy alloy thin films were prepared by potentiostatic electrodeposition in an electrolyte based on a DMSO (dimethylsulfoxide) - CH<sub>3</sub>CN (acetonitrile) organic compound. The HEA thin films were deposited on copper substrates (Cu plates, 2 cm<sup>2</sup>). The XRD patterns indicated that the as-deposited thin films were amorphous. BCC structures were identified after the films were annealed at various temperatures in Ar atmosphere. SEM analysis revealed that the film consists of compact and uniform particles with sizes of 500 nm - 4 μm. The energy dispersive spectrometry (EDS) indicated that all the five elements were successfully co-deposited. The AFM experiments bring a confirmation of the structural data obtained. Tafel polarization curves were employed to evaluate the corrosion resistance. The Tafel plots indicated that the present HEA alloy has a good corrosion resistance in artificial sea water.

### Introduction

High entropy alloys (HEAs) represent a new class of metallic materials, based on an innovative approach to materials development. Unlike traditional alloys, these multi-component materials do not have a main component, but instead they are based on equiatomic mixtures of five or more elements. According to the classical metallurgical theory, the microstructure of these materials should consist of a number of intermetallic compounds. Instead, due to their high mixing entropy, HEAs tend to form simple solid solution structures and single phase crystal structures are quite common. In addition to the high entropy effect, high entropy alloys are also characterized by sluggish diffusion and severe lattice distortions, which represent a significant influence on their microstructures and properties. The main feature of high entropy alloys is their capability to maintain their properties at elevated temperatures[1-4].

Electrochemical deposition is a low-cost alternative for the synthesis of high entropy alloy thin films, as it does not require complex and expensive equipment and uses easily available raw materials. This simple method provides the possibility of depositing thin films on substrates with a complex geometry and it can be carried out at low processing temperatures and with low energy consumption. Electrodeposition allows an easy control of the composition, morphology and thickness of the coatings through the variation of the deposition parameters. Until now, there is very little information available in the literature regarding the preparation of high entropy alloys by electrodeposition.[5,6]

In the present work, the major goal was to obtain a thin film of a high entropy alloy with the composition of CoCrFeMnNi using potentiodynamic electrochemical deposition from organic media. According to studies, the alloy system is expected to have decent corrosion resistance and promising potential for coating applications in the field of corrosion protection.

### Experimental

The high entropy alloys thin films were deposited on copper substrates (Cu plates, 2 cm<sup>2</sup>) by potentiostatic electrodeposition in an organic electrolyte DMSO-CH<sub>3</sub>CN, which

contains  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  and  $\text{NiCl}_2$ . The electrodeposition was performed at a anode-cathode distance of 2 cm, potential 2.1 V and time 90 minutes. The structure of the thin films obtained was studied by X-ray diffraction spectroscopy (XRD) using an apparatus Rigaku last IV. The amorphous thin films obtained were annealed in Ar atmosphere at 873 K for 2 hours. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) allow for targeted analysis of sample surfaces of the HEA samples by using a Quanta 3D FEG D9399 equipment. Atomic force microscopy (AFM) was used to scanning the surface of the samples and to demonstrate the nano-structure, by using a NanoSurf EasyScan 2 equipment. The corrosion tests were performed on a Voltalab 80 PGZ 402 with a special Corr soft. A thermostatic glass cell with a standard three electrode systems was used, with the HEA sample as the working electrode (WE), a saturated calomel electrode as reference electrode (SCE) and a platinum sheet (with a surface area considerably greater than that of the WE) as the auxiliary electrode (AE). The cell assembly was located at a Faraday cage to prevent electrical interferences.

### Results and discussions

The chemical composition and surface morphology of the prepared HEA alloys depend on the deposition potential. The as-deposited CoCrFeMnNi alloy was amorphous, which is typical for nano films (Fig.1a). After the films were at heat treated 873 K for 2 hours, some new lines appears but only Cr and Ni could be identified yet (Fig.1b). XRD data analysis is ongoing.

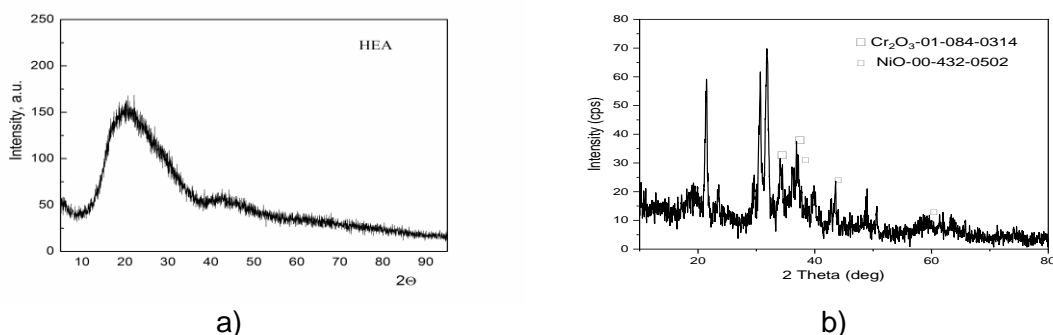


Figure 1 - XRD pattern for the HEA sample: a) initial stage; b) after heat treatment

SEM analyses revealed that the obtained thin films consisted of acciculare and flake particles, with sizes from 48.64 nm to 256.5nm, while EDS indicated that all the elements were successfully co-deposited. The other peaks present are from the electrolyte (S,Cl,O) or from substrate (Cu).

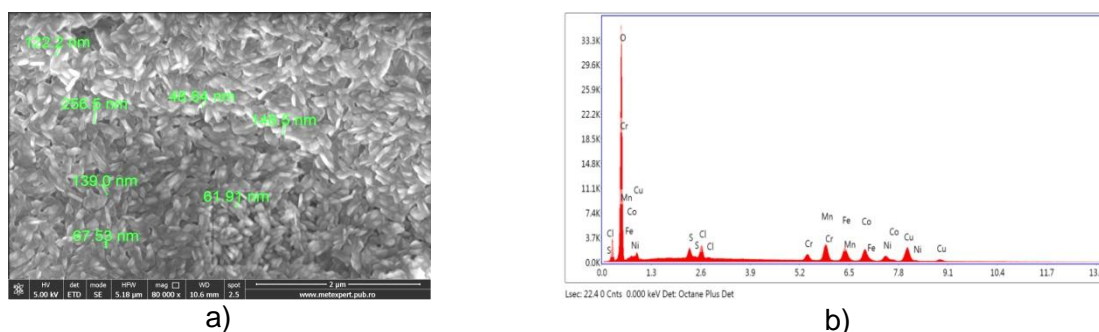


Figure 2 - SEM image (a) and EDS spectrum (b) of the HEA thin film sample

Electrochemical measurements for uncoated/coated steel samples were performed in artificial seawater aerated solution under ambient conditions. The Tafel plot is presented in Fig.3, while Table 1 presents the corrosion parameters (OCP potential, polarization rate,

corrosion potential and current density, corrosion rate ) measured and calculated which proves the good corrosion resistance of the HEA thin film in artificial seawater.

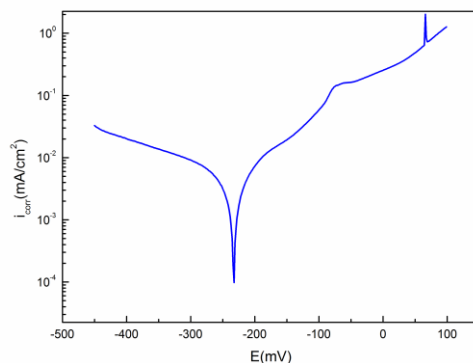


Figure 3 - Tafel plot of HEA sample corrosion in artificial sea water at 25<sup>0</sup>C

Table 1 - The corrosion parameters

HEA Sample	E <sub>OCP</sub> (mV)	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>-2</sup> )	E <sub>corr</sub> (V)	i <sub>corr</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	CR (mm y <sup>-1</sup> )
CoCrFeMnNi	-180	5040	-236	4.303	0.051

### Conclusions

Multi-component CoCrFeMnNi alloy was prepared by potentiostatic electrochemical deposition. EDS indicated that all the elements were present in the deposit. SEM analyses revealed that the obtained thin films consisted of acciculare and flake particles of nano size. The as-deposited CoCrFeMnNi alloy was amorphous. After the thin films were at heat treated 873 K for 2 hours, some new lines were identified. The corrosion test demonstrates a good resistance of the HEA alloy in artificial sea water. The electrodeposition represents a promising method for the synthesis of HEAs thin films for corrosion protection.

**Acknowledgement:** *The work was supported by the Romanian Executive Agency for Higher Education, Research, Development and Innovation Founding (UEFISCDI) under the project HEASYNTCORR / PN-III-P2-2.1-PED-2019-0022/ctr.330PED-2020.*

### REFERENCES

1. Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Prog. Mater. Sci.* 61 (2014) 1–93.
2. Y.F. Kao, S.K. Chen, T.J. Chen, P.C. Chu, J.W. Yeh, S.J. Lin, Electrical, magnetic, and Hall properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1607–1614.
3. Z. Tang, L. Huang, W. He, P.K. Liaw, Alloying and processing effects on the aqueous corrosion behavior of high-entropy alloys, *Entropy* 16 (2014) 895–911.
4. M.H. Tsai, H. Yuan, G. Cheng, W. Xu, W.W. Jian, M.H. Chuang, C.C. Juan, A.C. Yeh, S.J. Lin, Y. Zhu, Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy, *Intermetallics* 33 (2013) 81–86.
5. H. Li, H. Sun, C. Wang, B. Wei, C. Yao, Y.X. Tong, H. Ma, Controllable electrochemical synthesis and magnetic behaviors of Mg–Mn–Fe–Co–Ni–Gd alloy films, *J. Alloys Compd.* 598 (2014) 161–165.
6. F.Yoosefan, A. Ashrafi, S.Mahmoud ,M. Vaghefi, I. Constantin, *Metals and Materials International* (2020) 26:1262–1269.

## INFLUENCE OF SEA WATER CORROSION ON STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF OL52.4 STEEL

Donath C.<sup>1</sup>, Neacșu E.I.<sup>1</sup>, Popescu A.M.<sup>1</sup>, Constantin V.<sup>1</sup>, Yanushkevich K.<sup>2</sup>,  
Zhivulka A.<sup>2</sup>, Demidenko O.<sup>2</sup>

1 – “Ilie Murgulescu” Institute of Physical Chemistry-IPC, Laboratory of Electrochemistry and Corrosion, 202 Splaiul Independentei, Bucharest, Romania

2 – Scientific Practical Materials Research Centre of NAS Belarus, Laboratory of Physics of Magnetic Materials 19 P. Brovki Str., Minsk, Belarus  
Email: popescuamj@yahoo.com

**Abstract:** In the current work corrosive action of the sea waters ( from Black, Aegean and Mediterranean sea) on surface morphology and magnetic properties of the OL52.4 steel was studied. The corrosion process was studied by long term gravimetric corrosion measurements. Crystal structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature dependences of the specific magnetization were studied by the ponderomotive method and for the microstructure a metallographic microscope was used before and after seawaters corrosion on the OL52.4 steel. The study revealed that this steel has a good resistant to corrosion action of Mediterranean, Black and Aegean seawaters, with no significant modification on structure and magnetic properties.

### Introduction

Marine corrosion causes significant loss to global economy and a lot of industries has no alternative to use a corrosion-resistant steels and alloys based on iron.[1,2] Therefore, it is very important to study a mechanism of corrosion and simulate properties of materials during long-term use in seawater to find a way to increase the time of life and reliability of structures. The aim of this work is to investigate the corrosion of OL52 and OL52.4 steels in natural coast Black, Aegean and Mediterranean seawaters and to study of corrosion influence on the structure and magnetic properties of these steels.

### Experimental

The chemical composition of OL52.4 is: 0.18 % C, 0.50% Si, 1.60% Mn, 0.04% P, 0.04% S, 0.25% Al, 97.39% Fe. Size samples of 50 x 25 x 5 mm from both steels were used in the study after being prepared by mechanical grinding with SiC papers of P120, P180 and P220 grits successively to achieve a smooth surface. The corrosion medium used was aerated natural seawater from Black Sea (Romanian coast), Aegean Sea (Turkey coast near Izmir) and Mediterranean Sea (Turkey coast near Anthalya). The corrosion was investigated at room temperature using weight loss ( $\Delta m$ ) measurements. X-ray diffraction (XRD) method and metallographic microscopy were used to determine the crystal structure and microstructures of mild steel surfaces before and after immersion in the seawaters.[3] The study of magnetic properties of samples is carried out using automatized setting, which works on base of a method of the ponderomotive force measuring. The method allows investigate temperature dependences of magnetization and magnetic susceptibility taking small amounts of substance.[3]

### Results and discussions

The cumulative weight loss per area centimeter square for the studied steels is presented in the Fig.1. The equations of the lines in Fig.1 present a good linear correlation of mass loss is found ( $Adj.R^2 > 0.99$ ). The highest mass lost was obtained in the Mediterranean seawater, which is very normal as this seawater has the highest salinity. The corrosion rates of the studied mild steel samples were calculated at different intervals of exposure time. The corrosion kinetics of the studied steel samples in the used sea waters is composed of two phases. The first phase was the initiation phase which is characterized by a strong linear increase in corrosion rate, which started from the beginning of exposure time until the about 26th day of exposure. The reason for this increase in corrosion rate can be attributed to the non-formation of a passive film on the surface of mild steel and so the degradation of the material is almost continuously.

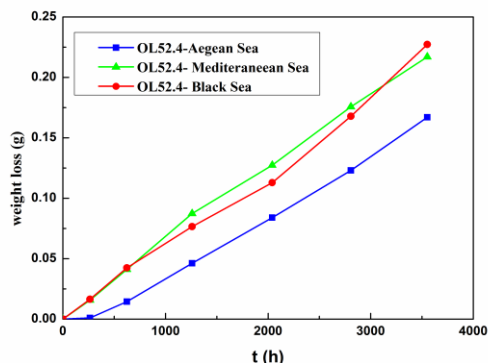


Figure 1 - Cumulative weight losses vs. exposure time for OL52.4 steels in seawaters

Finally the corrosion penetration rate (CPR) was calculated for the studied steels corroded in seawaters after 5 month and we obtained the following values: 0.045 mm/year in Aegean sea, 0.058 mm/year in Black sea and 0.064 mm/year in Mediterranean sea.

Fig.2 presents X-rays patterns of OL52.4 samples before and after corrosion action of Black, Aegean and Mediterranean seas and X-ray analysis before corrosion action showed the crystal structure based on the iron main phase.

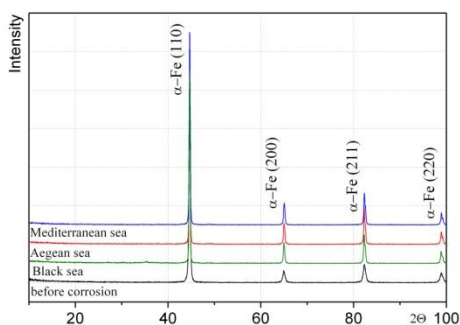


Figure 2 - XRD-Analysis of OL52.4 samples before and after corrosion in sea waters.

The parameter of the crystal cell "a" is 0.2870 nm. The analysis of the diffraction patterns showed that after the corrosion resistance studies by the gravimetric method the main phase of the Im3m type of iron remained, i.e. long exposure in the waters of the Aegean and Black Seas did not mainly affect the crystalline structure of stainless steels (Table 1).

Table 1 - Unit cell parameters, the crystallite size and the dislocation density calculated

Corrosion media	a (nm)	average crystallite size (d, nm)	dislocation density ( $\delta \cdot 10^{-3}, \text{nm}^{-2}$ )
before corrosion	0.2870	15.54	4.13
Mediterranean sea	0.2871	19.31	2.63
Black sea	0.2872	18.19	3.02
Aegean sea	0.2871	17.38	3.31

Microscopic images of OL 52.4 steels have a fairly compact and homogeneous surface before corrosion and after corrosion the surface of this sample show major changes due to the corrosiveness of marine medium. From these figures we can conclude that corrosion attacks the grain boundaries and this attack can be seen in the presence of white and grows grain boundaries along with red rust. The images for corroded OL52.4 show some white parts which can be aluminium oxide formed in salt water .Those microscopic images sustain the weight loss results.

Fig.3 presents the temperature behavior of the specific magnetization for OL52.4 before and after corrosion in the three seawaters in study. The inserts show the



dependences  $\sigma^2 = f(T)$ , allowing a more accurate determination of the Curie temperatures. The presence of free iron was confirmed. The specific magnetization of OL52 and OL52.4 steels in the temperature range of 77 – 1100 K was studied by ponderomotive method in the 0.86 T magnetic field. It was found that OL52.4 is ferromagnets with a Curie temperature of 975 K. At liquid nitrogen temperature, the specific magnetization value is  $235 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ . The OL52.4 steel is resistant to heating up to 1100 K: the temperature dependences  $\sigma = f(T)$  are reversible. A comparative analysis of the specific magnetization temperature dependences and data before and after corrosion action of three sea waters on OL52.4 gave the following results:  $\sigma_{77}(\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$  were 233.9 before corrosion (at  $T=970\text{K}$ ), 227.9 in Mediterranean sea ( $T=965\text{K}$ ), 231.6 in Aegean sea ( $T=965\text{K}$ ) and 228.3 in Black sea ( $T=970\text{K}$ ). One can conclude the high corrosion resistance of the stainless steels magnetic characteristics.

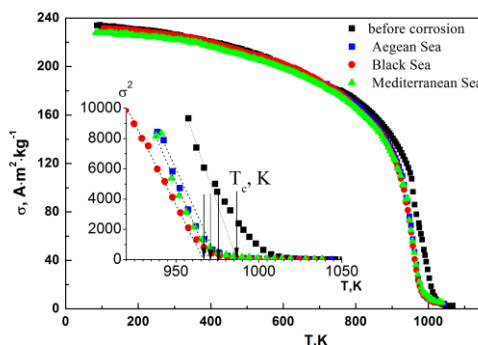


Figure 3 - Temperature behavior of the specific magnetization for OL52.4

### Conclusions

Weight loss measurements for OL52.4 immersed in Aegean, Black and Mediterranean seas show a good corrosion resistance, so these steels can be used in constructions on or near the seawaters. Values of corrosion penetration rate were found to be low (0.045-0.064 mm/year) and microscopic and XRD data sustain these results.

**Acknowledgement:** *The work was supported by the Romanian Academy and the Academy of Sciences of the Republic of Belarus Foundation for Basic Research (project F18RA-002/2018-2019)*

### REFERENCES

1. Kadhim, F.S. "Investigation of carbon steel corrosion in water base drilling mud". *Modern Applied Science*, **5**, (1), 2011, p.224-228.
2. La Que, F., *Marine Corrosion. Causes and Prevention*, J. Wiley and Sons, New York, 1975.
3. Popescu A.M., Yanushkevich K., Demidenko O., Calderon Moreno J., Neacsu E.I., Constantin V. *Cent.Eur.J.Chem.*, **11**, 2013, p.1137.

## ВЗРЫВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Острик А.В., Николаев Д.Н.

*Институт проблем химической физики РАН  
г. Черноголовка, Россия, ostrik@icp.ac.ru*

Поведение материалов в экстремальных условиях имеет общефизический интерес, поскольку отражает фундаментальные свойства вещества в области фазовой диаграммы, трудной для теоретического и экспериментального методов изучения. Исследование свойств вещества в экстремальных состояниях оказывается и практически важным, так как такие состояния формируются в процессах и устройствах высоких плотностей энергии: реакторах термоядерного синтеза; магнитогидродинамических генераторах; при мощных взрывах; при взаимодействии высокоинтенсивных потоков излучений и частиц с конденсированными преградами; при электрическом взрыве фольг.

Одним из направлений изучения экстремальных свойств вещества являются динамические эксперименты, в которых высокие давления создаются в течение короткого промежутка времени в результате детонации взрывчатых веществ (ВВ). При этом достижение мегабарных уровней давления возможно посредством кумуляции формирующихся при детонации ВВ ударных волн (УВ) к центру или оси симметрии взрывного устройства. Экспериментальное определение характеристик вещества в состояниях, реализующихся кратковременно и в ограниченной области пространства (области кумуляции), требует разработки уникальных экспериментальных сборок и средств измерения, в том числе, и дистанционных.

В работе описываются разработанные в ИПХФ РАН взрывные генераторы высоких давлений мегабарного уровня на основе маховского отражения от оси симметрии. Рассматриваются методы измерения ударной сжимаемости, изэнтроп разгрузки, пирометрической температуры и электрической проводимости вещества при высоких давлениях.

**Маховские генераторы высоких давлений.** Известны взрывные устройства [1-3], генерирующие высокие давления посредством нерегулярного маховского отражения конически сходящихся УВ. Эти устройства использовали режим одиночного отражения, при котором наблюдается быстрое падение давления за диском Маха. Более плавное затухание давления за диском Маха удается получить в устройстве [4], в котором реализуется двойное маховское отражение от оси симметрии. В этом устройстве двойное маховское отражение формируется в слоистом цилиндрическом центральном теле “твердая оболочка – мягкий сердечник”, но заряд и лайнер остаются коническими, как и в [1-3], что существенно затрудняет изготовление такого устройства.

В работе [5] было предложено полностью отказаться от конических деталей, динамически формируя коническую геометрию в первоначально цилиндрическом генераторе. В этом случае коническая детонационная волна генерируется последовательным иницированием основного заряда многоточечным распределителем детонации. Общий вид генератора высокого давления представлен на рис. 1а. Основной частью устройства является (см. 1б) цилиндрический заряд (1) бризантного ВВ (типа гексогена,  $\rho_0 = 1,65 \text{ г/см}^3$ , скорость детонации  $D_1 = 8,2 \text{ км/с}$ ) с наружным диаметром 15 см и длиной 15 см. Цилиндрическое отверстие на оси заряда облицовывается цилиндрической медной оболочкой (2) наружным диаметром 5,4 см. Центральное тело, состоящее из трубки из меди  $d=2,4 \text{ см}$  (3) с магниевым или плексигласовым сердечником (4), размещается на оси. Заряд окружается пластинами распределителя детонации.

Распределитель детонации является ключевой частью рассматриваемой конструкции (рис.1а, 1в). Он состоит из набора 18 плит МДФ-ДВП с фрезерованными каналами 2x2 мм, заполненными пластическим ВВ. С верхней стороны пластины

соединятся одной круглой пластиной, также содержащей фрезерованные каналы, расходящиеся от центра, с центральным отверстием для крепления детонатора. Все детали изготавливаются с высокой точностью на фрезерном станке с ЧПУ. Общее количество точек инициирования составляет 234 (18 точек × 13 кругов = 234).

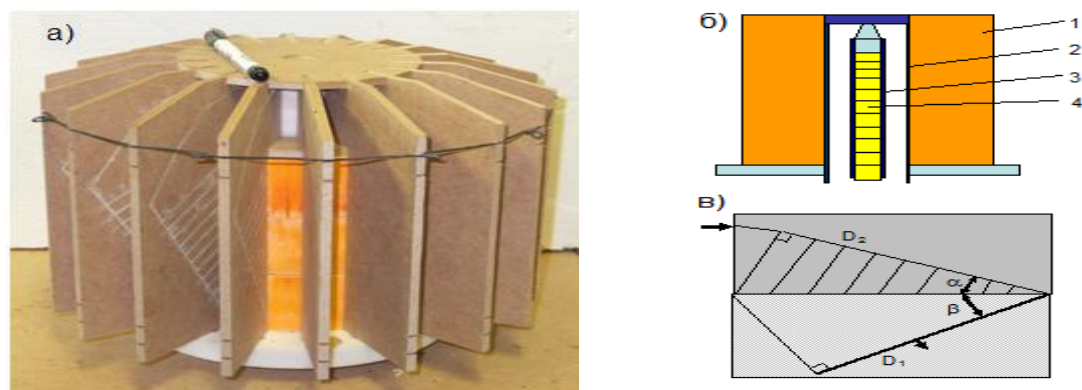


Рисунок 1 - Генератор высокого давления

Геометрия сетки каналов распределительной пластины представлена на рис. 1в. Скорость распространения детонации вдоль образующей внешней цилиндрической поверхности основного заряда определяется углом  $\alpha$ . Так при  $\alpha = 45^\circ$  имеет место одновременное инициирование, предельный случай бесконечной скорости распространения детонации вдоль поверхности заряда  $V = +\infty$ . Если  $\alpha < 45^\circ$ , то  $V = D_2 / (\cos(\alpha) - \sin(\alpha))$ , где  $D_2$  - скорость детонации в пластическом ВВ, заполняющей каналы (в нашем случае  $D_2 = 7,63$  км/с). Полуугол  $\beta$  конически сходящейся детонационной волны в основном заряде определяется соотношением:  $\sin(\beta) = D_1 / V$ .

Для измерения скоростей дисков Маха  $D$  и общей динамики их роста использовалась методика вспыхивающих зазоров [3, 6]. В этом случае сердечник заполнялся набором дисков из ПММА с оптически прозрачными поверхностями. Между дисками оставлялись небольшие воздушные зазоры, обеспечивающие яркие вспышки при прохождении УВ. Щель механической развертки камеры с вращающимся зеркалом была направлена на торец центрального тела.

Пример экспериментальных записей представлен на рис. 2. Первоначально УВ

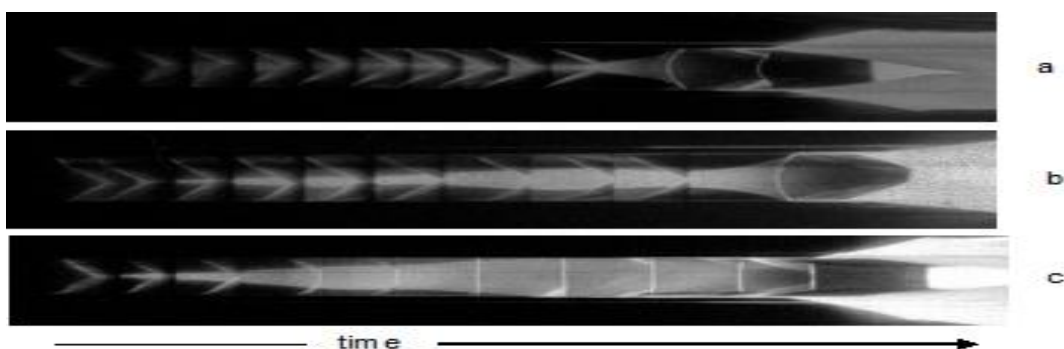


Рисунок 2 - Экспериментальные записи. (а)  $\alpha = 32,1^\circ$ ,  $D = 26,5$  км/с; (б)  $\alpha = 29,7^\circ$ ,  $D = 21,4$  км/с; (с)  $\alpha = 24,2^\circ$ ,  $D = 16,7$  км/с

в ПММА имеет коническую форму, вызывая наклонные следы от вспыхивающих зазоров. Позже начинается рост диска Маха, вызывающий оптическое излучение от ударно-сжатого ПММА, сопровождающееся яркими вспышками зазоров. Комбинируя измеренные временные интервалы и координаты зазоров, можно рассчитать скорости и размеры диска Маха. Средняя скорость  $D$  была получена вдоль последних 3-4 зазоров, где она уже установилась. Типичная толщина дисков составила 10-15 мм, поэтому временного разрешения механической камеры оказалось достаточным даже для  $D > 20$  км/с.

**Методы измерения.** Измерение ударной сжимаемости производилось методом отражения. В качестве вещества - эталона был выбран кристаллический  $\alpha$ -кварц (х-срез). Эксперименты с оптически прозрачным эталоном имеют простую постановку: УВ сначала проходит по слою кварца, затем переходит в слой исследуемого материала, реализуя состояние его однократного ударного сжатия и двукратного для кварца; свечение волн в виде ступенек регистрируются оптическим методом. Для расчета массовой скорости и давления необходимо измерить скорости ударной волны (УВ) в обоих слоях. Время прохождения УВ измеряется по длине ступенек свечения УВ и пересчитывается в скорости, причем свечение УВ, проходящей по слою прозрачного эталона и слою прозрачного вещества мишени могут быть зарегистрированы одним и тем же фотодетектором. Известное уравнение состояния кристаллического кварца позволяет рассчитывать как его прямую ударную адиабату, так и адиабаты повторного сжатия, необходимые при использовании метода отражения.

Для получения данных об изоэнтропической разгрузке за исследуемым образцом размещался слой более мягкого вещества (например, мягкие металлы, полимеры, аэрогели, сжатые газы). Измерение скорости УВ в этом веществе с известной ударной адиабатой позволяет рассчитать давление и массовую скорость, которые соответствуют параметрам точки на изоэнтропе расширения изучаемого материала.

Свечение УВ фиксировалось при помощи скоростных оптических детекторов с полосой пропускания 1,8 ГГц, что позволяет регистрировать временные интервалы характерной длительности 60-140 нс с точностью 0,4–0,8 нс.

Для оптической регистрации температуры УВ применяется многоканальный оптический пирометр с волоконным вводом излучения, его калибровка выполнялась по вольфрамовой ленточной лампе с известной температурой. Полоса регистрации пирометра 500 МГц позволила дополнить данные скоростных детекторов для определения ударной сжимаемости.

При измерении электрического сопротивления ячейки используется трехэлектродная схема. Ячейка изготавливается из сплошной пластины сапфира толщиной 3-5 мм с тремя электродами из индия, запрессованного в отверстия, и металлического экрана. Между сапфировой пластиной и экраном размещается слой исследуемого диэлектрика. Два электрода запитываются от генератора постоянного тока, третий служит для заземления экрана. Изначально ток протекает через внешнее сопротивление – шунт. В момент касания УВ торцов электродов часть тока начинает протекать через слой ударно-сжатого исследуемого материала на экран и обратно. В ходе эксперимента на каждом электроде регистрируется потенциал, что позволяет определить электрическую проводимость изучаемого вещества.

В качестве примера использования разработанных методов приводятся результаты исследования ударно-волновых свойств и электрической проводимости сапфира при высоких давлениях.

***Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-08-00606-а.***

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ph. de Beaumont and L. J. Leygonie. Proc. Fifth Intern. Symposium on Detonation, Pasadena, CA, 1970, ACR-184 Office of Naval Research, Arlington, VA, p.547.
2. B. Glushak, A. Zharkov, et al. 1989 ZETP **96**, 1301.
3. H. Derentowicz, J.App.Mech.Tech.Phys1989, v **30**, Iss 1 21.
4. Zharkov, B. Kryukov, in: Physics of extreme states of matter, ed. V. Fortov et al., Chernogolovka, ICP RAS, 2004 2.
5. D. Nikolaev, V. Ternovoi, et al. 2014 J. of Physics Conference Series 500(14):142026.
6. G. Adadurov, A. Dremin, et al. Zh. Prikl. Mech. Tech. Fiz. 1969, **10**, No. 2 126.

## ПРОЧНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Клевцов Г.В.<sup>1</sup>, Валиев Р.З.<sup>2</sup>, Клевцова Н.А.<sup>1</sup>, Тюрков М.Н.<sup>1</sup>, Фесенюк М.В.<sup>3</sup>,  
Линдеров М.Л.<sup>1</sup>, Пигалева И.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия,  
Klevtsov1948@mail.ru

<sup>2</sup> НИИ физики перспективных материалов УГАТУ, Уфа, Россия, rzvaliev@yahoo.com

<sup>3</sup> АО «ПО «Стрела», Оренбург, Россия, maksim\_fesenyuk@mail.ru

Применение «щадящих» операционных технологий в челюстно-лицевой хирургии, стоматологии, травматологии и других областях медицины, позволяющее минимизировать травмирование во время операции и сократить срок послеоперационной реабилитации требует разработки материалов с широким комплексом свойств. Решение данной проблемы лежит в области междисциплинарных задач – миниатюризации медицинских имплантатов, а также комплексов мер по персонализации их формы, применению органических и неорганических покрытий, позволяющих управлять биосовместимостью изделия. В свою очередь, решение задачи миниатюризации медицинских изделий базируется на разработке новых материалов, обладающих, помимо хорошей биосовместимости, высоким комплексом механических свойств [1]. Этим требованиям в полной мере отвечают объемные ультрамелкозернистые (УМЗ) металлические материалы, полученные методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [2]. Многочисленные исследования последних двух десятилетий убедительно свидетельствуют, что создание УМЗ структур в металлических материалах методами ИПД позволяют значительно увеличить их твердость, прочность и усталостную долговечность [2]. Это относится, прежде всего, к широко используемым материалам для изготовления медицинских имплантатов и инструментов: титану и его сплавам, аустенитным нержавеющей сталям, магниевым сплавам.

Целью настоящей работы является оценка прочности и механизмов разрушения при различных видах нагружения УМЗ металлических материалов медицинского назначения в сравнении с крупнозернистыми (КЗ) материалами.

**Материалы и методики исследования.** В качестве исследуемых материалов в КЗ и УМЗ состояниях были выбраны широко применяемые в медицине титан Grade4, магниевый сплав Mg-Zn-Ca (1.0 % Zn, 0.2 % Ca) и аустенитная коррозионностойкая сталь 08X18H9 (0,023 % C, 17.95 % Cr, 7.95 % Ni, 1.85 % Mn, 0.6 % Cu, 0.35 % Mo, 0.38 % Si, 0.15 % Co).

Титан Grade4 в КЗ состоянии исследовали после гомогенизационного отжига горячекатанных заготовок при температуре 680 °С, 1 час. УМЗ состояние было получено по двум режимам. По первому режиму: после гомогенизационного отжига заготовки подвергали РКУП-конформ (РКУП-К) при температуре 250 °С (маршрут Вс, n=6). По второму режиму: после гомогенизационного отжига заготовки подвергали РКУП-конформ при температуре 200 °С (маршрут Вс, n=6) и последующему волочению (РКУП-К+В) при температуре 200 °С. Магниевый сплав Mg-Zn-Ca в КЗ состоянии исследовали после гомогенизационного отжига при температуре 450 °С, 24 часа, охлаждение в воде. Для получения УМЗ состояния гомогенизированный сплав подвергали РКУП по режиму: маршрут Вс, φ=120°, n=2 при температуре 430 °С + n=1 при температуре 400 °С + n=1 при 350 °С. Аустенитную сталь 08X18H9 исследовали в исходном (горячекатаном) КЗ состоянии и в УМЗ состоянии после РКУП. УМЗ структуру получали путем закалки от 1050 °С + РКУП при температуре 350 °С (маршрут Вс, n=4, φ=120°).

Исследование структуры КЗ материалов проводили с использованием металлографического микроскопа Axiovert 40 MAT. Тонкую структуру УМЗ материалов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEM-6390 и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100. Испытания материалов

на твердость проводили на твердомере ТН 300. Статическое растяжение цилиндрических образцов диаметром 3 мм проводили при температурах 20 и -196 °С на универсальной испытательной машине Н50КТ согласно ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 22706-77. Механические свойства материалов при растяжении в среде жидкого азота (-196 °С) необходимы для расчета статической трещиностойкости материала в условиях плоской деформации (ПД). Испытания образцов на ударную вязкость (KCV) проводили на маятниковых копрах JB-W300 и ТСКМ-50 с компьютерным управлением согласно ГОСТ 9454-78. Испытания цилиндрических образцов диаметром 3; 6.8 и 10 мм на кручение проводили при температуре 20 °С на установках КТС 403-20-0,5 и МК-50 согласно ГОСТ 3565-80. Усталостные испытания материалов и испытания на статическую трещиностойкость ( $K_{1C}$ ) проводили на призматических образцах толщиной 10 мм по схеме трехточечного изгиба на установке Instron 8802. Образцы на усталость испытывали при температуре 20 °С,  $\nu=10$  Гц,  $R=0.1$  и различных значениях  $\Delta P$ . Испытания на ( $K_{1C}$ ) проводили согласно ГОСТ 25.506-85 при температурах 20 и -196 °С.

**Результаты исследования.** Тонкая структура исследуемых материалов в УМЗ состоянии (рис. 1) характеризуется измельчением зерна и значительным повышением дефектов кристаллического строения. Средний размер зерна и механические свойства материалов после различных видов обработки представлены в таблице 1. Видно, что после РКУП твердость и прочностные свойства материалов при растяжении повышаются, а относительное удлинение снижается (за исключением магниевого сплава).

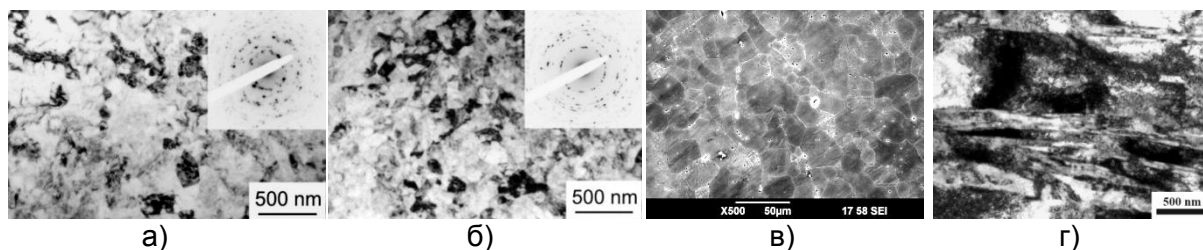


Рисунок 1 - Тонкая структура титана Grade4 после РКУП-К (а) и РКУП-К+В (б); магниевого сплава Mg-Zn-Ca (в) и аустенитной стали 08X18Н9 (г) после РКУП. а, б, г- ПЭМ, в- РЭМ

Таблица 1 - Средний размер зерна и механические свойства материалов при растяжении

Материал	Состояние	$d_{ср.}$ , мкм	НВ	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\delta$ , %
Grade4	КЗ (отжиг)	25	255	750±10	650±30	20±0.5
	УМЗ (РКУП-К)	0.4	293	1050±15	900±25	14±0.7
	УМЗ (РКУП-К+В)	0.2	-	1250±10	1100±30	11±0.5
Mg-Zn-Ca	КЗ (отжиг)	415	-	119±9	65±5	9±0.3
	После РКУП	5÷40	-	210±10	97±7	23±0.5
08X18N9	КЗ (исходное)	30	159	624±6	283±2	65±0.7
	УМЗ (РКУП)	0.55	363	1112±15	1065±15	20±0.5

Анализ эксплуатационных повреждений медицинских изделий показал, что большой процент разрушения шурупов для крепления пластин и фрагментов костей в травматологии и других областях медицины происходит путем скручивания в гладкой области шурупа между резьбовой частью и головкой. Чаще всего это происходит в процессе откручивания сросшихся с костью шурупов. Поэтому важно, чтобы материал шурупа хорошо сопротивлялся разрушению при кручении. Результаты испытания материалов на кручение (на примере титана и стали, рис. 2) показали, что УМЗ материалы является более перспективным для изготовления медицинских шурупов по сравнению с КЗ материалами.



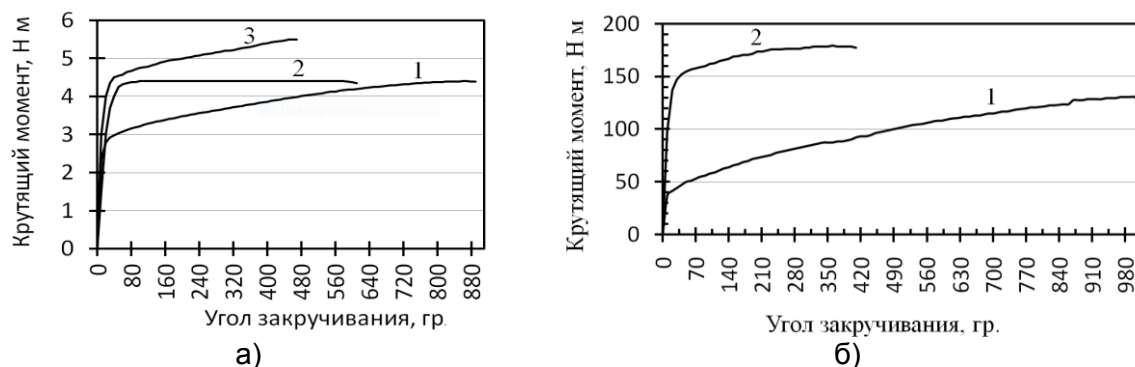


Рисунок 2 - Диаграмма «Крутящий момент - угол закручивания» при испытании на кручение образцов диаметром 3 мм из КЗ (1) и УМЗ титана Grade4 (а): РКУП-К (2), РКУП-К+в (3) и образцов диаметром 6.8 мм из КЗ (1) и УМЗ (2) стали 08Х18Н9 (б)

Результаты испытания материалов на ударную вязкость (KCV) показали (табл. 2), что для всех исследуемых материалов РКУП приводит к снижению значения KCV при комнатной температуре. Следовательно, при использовании медицинских изделий из УМЗ материалов следует избегать однократных динамических нагрузок.

Таблица 2 - Среднее значение ударной вязкости (KCV) материалов при 20 °С

Материал	Титан Grade4		Сталь 08Х18Н9		Сплав Mg-Zn-Ca	
	КЗ (отжиг)	УМЗ (РКУП-К)	КЗ (исходное)	УМЗ (РКУП)	КЗ (отжиг)	После РКУП
KCV, МДж/м <sup>2</sup>	0.27	0.07	2.9	0.7	$6.0 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$

Известно, что РКУП повышает предел усталости большинства конструкционных материалов и неоднозначно влияет на усталостную прочность в области малоциклового усталости – области, где происходит большинство разрушений медицинских имплантатов. Испытание образцов в области малоциклового усталости показало, что для исследуемых УМЗ материалы коэффициент  $n$  в уравнении Пэриса меньше, чем для КЗ материалов, следовательно, они менее чувствительны к циклическим перегрузкам.

**Заключение.** Таким образом, проведенные исследования показали, что прочностные свойства УМЗ титана Grade4, магниевого сплава Mg-Zn-Ca и аустенитной стали 08Х18Н9 при всех видах статических испытаний (растяжение, кручение) и усталостного испытания выше по сравнению с КЗ материалами. Единственная характеристика материалов, которая снизилась в процессе РКУП – это ударная вязкость. Поэтому данные материалы в УМЗ состоянии по сравнению с КЗ состоянием является более перспективными для изготовления медицинских изделий различного назначения, испытывающих в процессе эксплуатации разнообразные статические и циклические нагрузки.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (междисциплинарный проект № 20-69-47059).

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- By Irina P. Semenova, Gennady V. Klevtsov, Natal'ya A Klevtsova, Grigory S. Dyakonov, Aleksandr A. Matchin and Ruslan Z. Valiev. Nanostructured Titanium for Maxillofacial Mini-Implants. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18, № 7. P. 1216-1224.
- Ruslan Z. Valiev, Alexander P. Zhilyaev, Terence G. Langdon. *Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons (2014), 440 p.

## **РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА ДЛЯ УСТАНОВОК ЛИТЬЯ АЛЮМИНИЕВЫХ РАСПЛАВОВ**

**Гусаров С.В., Подболотов К.Б., Хорт Н.А.**  
*Физико-технический институт НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, husarausv@mail.ru*

**Введение.** Основными требованиями, предъявляемыми к материалу в металлургической промышленности, является длительная стойкость в условиях циклического воздействия расплава и высокая механическая прочность. Для предприятий, работающих с расплавом алюминия, особый интерес представляют керамические изделия на основе волластонита, так как волластонит обладает инертностью к химическому взаимодействию с расплавом алюминия [1]. Для волластонита характерна игольчатая структура кристаллов, при раскалывании которых образуются зерна игольчатой формы, являющиеся микроармирующим элементом в керамической смеси и обеспечивают высокую термостойкость [2].

На данный момент в Республике Беларусь отсутствует производство керамических изделий на основе волластонита, ввиду этого предприятия вынуждены приобретать импортную продукцию. В связи с этим, разработка технологии получения изделий на основе волластонита является одним из перспективных направлений в производстве керамических материалов.

**Материалы и методы.** Для изготовления керамических материалов, предназначенных для работы в контакте с алюминиевыми расплавами, использовали следующие компоненты: волластонит молотый, огнеупорная глина марки ПГБ, глиноземистый цемент марки ГЦ-40, муллитсодержащие отходы машиностроительной отрасли в виде боя форм, предназначенных для литья жаропрочных сплавов. Волластонит является основным компонентом, муллитсодержащие отходы являются добавкой улучшающей свойства изделия, а огнеупорная глина и глиноземистый цемент – связующими компонентами.

Сырьевую смесь готовили смешиванием исходных компонентов в сухом виде с последующим добавлением связующего компонента и увлажнением массы до придания ей тиксотропных свойств. Образцы формовали в виде цилиндров высотой и диаметром 36 мм в пластмассовых формах методом вибрولитья. Образцы спекали на воздухе при температурах 1000, 1100 и 1200 °С, со скоростью подъема температуры 5 °С/мин и выдержкой при максимальной температуре 1 ч после предварительной сушки при температуре 110 °С.

**Результаты и выводы.** Для исследований по получению материалов с применением в качестве связующего глиноземистого цемента, были выбраны составы, содержащие 90 % волластонита, 10 % муллитсодержащих отходов, в качестве связующего компонента использовали 10–20 % глиноземистого цемента или 5-20 % огнеупорной глины сверх 100% от массы смеси.

При проведении экспериментальной работы установлены зависимости прочностных характеристик от различного содержания и вида связующих компонентов, при температурах обжига 1000, 1100 и 1200 °С (рисунок 1).

Показано, что с увеличением температуры обжига прочность при сжатии образцов увеличивается, что объясняется структурно-фазовыми изменениями, протекающими в процессе спекания. Так предельная прочность при сжатии образцов, обожженных при температуре 1200 °С в 3-4 раза выше, чем у образцов, обожженных при температурах 1000 °С и 1100 °С. Введение 5% огнеупорной глины к составам, содержащим глиноземистый цемент, позволяет повысить прочностные характеристики изделия более, чем в 2 раза по сравнению с составом без огнеупорной глины (рисунок 1а, 1б). При увеличении содержания огнеупорной глины свыше 5 % предельная прочность материала снижается, но остается в 1,5-2 раза выше, чем у образцов без огнеупорной глины (рисунок 1а, 1г).



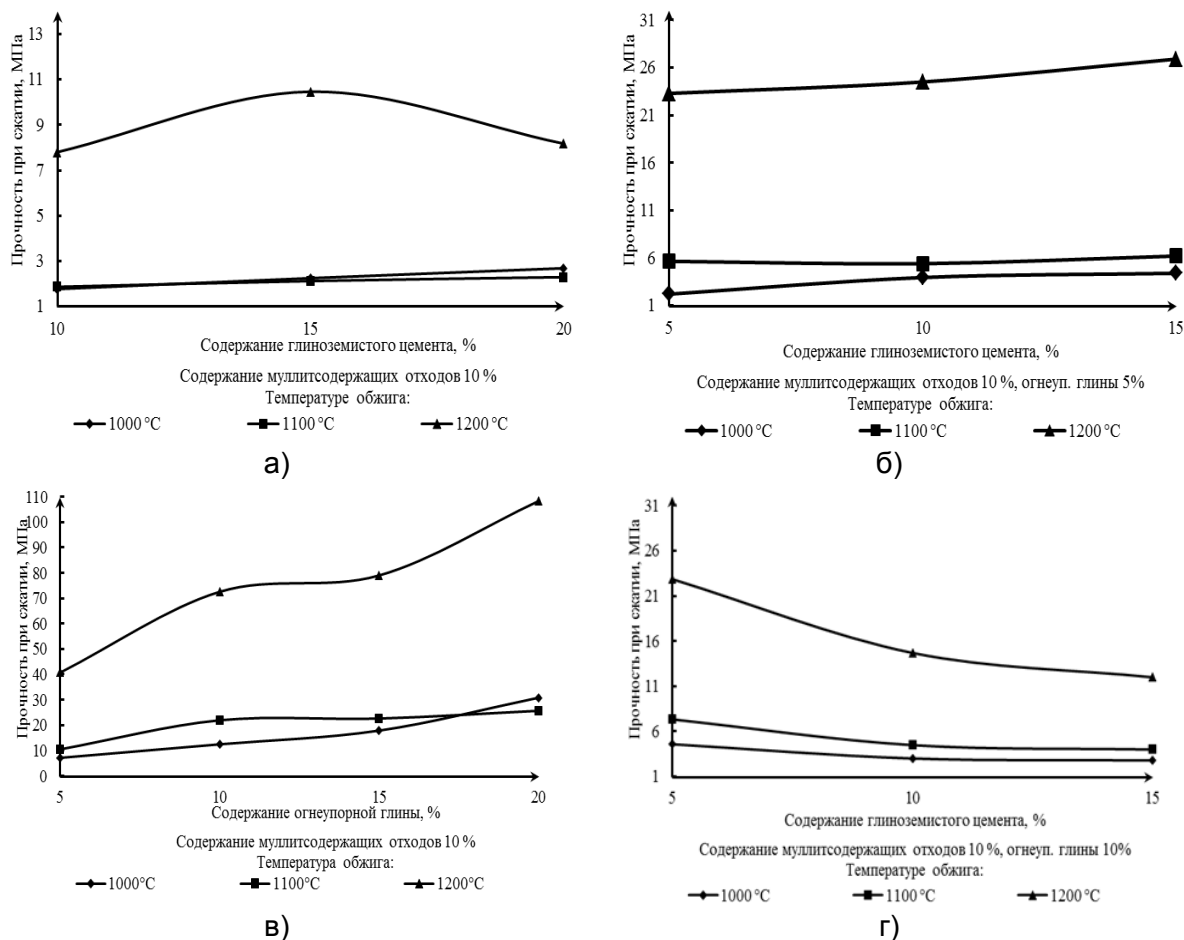


Рисунок 1 – Зависимость предельной прочности материала от различного содержания и вида связующих компонентов при различных температурах обжига

Введение в качестве связующего компонента огнеупорной глины в 3-5 раз увеличивает прочностные характеристики изделия по сравнению с образцами, изготовленными с использованием глиноземистого цемента, что позволяет уменьшить температуру их обжига с сохранением необходимых характеристик (рисунок 1а, 1в). Увеличение количества огнеупорной глины в составе смеси способствует увеличению прочности материала. Однако при содержании в составе более 20 % огнеупорной глины возрастает усадка изделий (более 4% после сушки), что в последующем, в процессе сушки, может привести к образованию трещин у тонкостенных изделий.

Для изготовления вибролитых керамических изделий на основе волластонита рекомендован состав с содержанием 90 % волластонита, 10 % муллитсодержащих отходов и в качестве связующего компонента 10 % огнеупорной глины сверх 100% от массы смеси. При температуре обжига 1200 °С данный состав позволяет получить керамический материал, обладающий следующими свойствами: плотность 1650 кг/м<sup>3</sup>; открытая пористость 41 %; предел прочности при сжатии 72,5 МПа; водопоглощение 25 %, усадка после обжига 6,5 %. Керамические изделия с данным составом могут быть использованы для работы в установках для литья алюминиевых сплавов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Волочко, А.Т. Теплоизолирующие керамические элементы при литье из алюминиевых сплавов / А.Т. Волочко. – Литье и металлургия, 2015. – №4(81). – С. 49-55.
2. Керамика из природного волластонита для литейных установок алюминиевой промышленности / Л.Н. Русанова [и др.]. – Огнеупоры и техническая керамика, 2008. – №5. – С. 39-44.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИТЫХ И  
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Al-2.5%Mg-Sc-Zr**

**Шадрина Я.С., Нохрин А.В., Копылов В.И., Бобров А.А., Чувильдеев В.Н.,  
Лихницкий К.В.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
yashadrina@nifti.unn.ru*

В качестве объектов исследования выступали сплавы Al-2.5%Mg-Sc-Zr с суммарным содержанием Sc+Zr=0.32%. Содержание скандия варьировали от 0.10% до 0.22% с интервалом в 0.02%, пропорционально изменяя концентрацию циркония в сплаве. Образцы размером 22×22×200 мм получали методом индукционного литья, с помощью литейной машины INDUTHERM VTC-200. Микрокристаллическая (МК) структура формировалась методом РКУП с помощью гидравлического пресса Ficer HF400L при температуре 225 °С, число циклов РКУП – N=4. В процессе исследования определялись микротвердость и удельное электросопротивление (УЭС) в зависимости от температуры 30-минутного отжига и от времени изотермических отжигов. Исследования микротвердости проводилось на микротвердомере HVS-1000 (50 г, 10 с). Металлографические исследования проводились с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490. Для исследования УЭС использовался прибор SIGMATEST 2.069. Отжиг проводился в воздушной печи типа СНОЛ, точность поддержания температуры составляла ±5°С.

В исходном состоянии литые сплавы характеризуются однородной крупнозернистой структурой с единичными субмикронными частицами Al<sub>3</sub>(Sc,Zr). Микрокристаллические сплавы имеют средний размер зерна ~ 0.5 мкм. Средний размер и объемная доля первичных частиц после РКУП не изменяется.

Анализ механизмов распада твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах проводился с использованием уравнения Джонсона-Мела-Авраами-Колмогорова. Для этого зависимости УЭС от времени изотермического отжига перестраивались в зависимости объемной доли выделяющихся частиц  $f_v$  в координатах  $\ln[\ln(1-f_v/f_{v0})]-\ln t$ . Угол наклона зависимостей  $\ln[\ln(1-f_v/f_{v0})]-\ln t$  определял коэффициент интенсивности распада  $n$ , величина которого зависит от механизма распада твердого раствора.

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

Шадрина Я.С., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Бобров А.А., Берендеев Н.Н.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603022 Нижний Новгород, Россия, yashadrina@nifti.unn.ru*

Целью работы является исследование влияния отжигов на механические свойства малогабаритных композитных проводов «алюминиевая жила – медная оболочка», используемых в современной авиационной техники.

Объектами исследования являются алюминиевые сплавы содержащие Zr, Sc, Hf: сплав №1 – чистый алюминий марки А99(997), выступающий в качестве объекта сравнения №1, сплав №2 – Al-0.25Zr-0.10Sc, сплав №3 – Al-0.20Zr-0.10Sc-0.10Hf, сплав №4 – Al-0.25Zr-0.05Sc-0.05Hf, сплав №5 – Al-0.25Zr-0.10Hf, сплав № 6 – Al-0.25Zr (объект сравнения №2) и полученные из данных сплавов биметаллические провода диаметром 0.26 мм с покрытием из высокочистой меди (толщина покрытия ~0.03 мм). Образцы алюминиевых сплавов были получены методом индукционного литья из высокочистого алюминия А99(997) с помощью литьевой машины INDUTHERM VTC-200. Образцы композитных проводов получались путем совместного волочения при комнатной температуре в стане цепном CGD-CE 1200 Rodent. Исследования микротвердости проводились с использованием твердомера HVS-1000. Испытания на разрыв проволоки проводились с использованием разрывной машины Lloyd Instruments LR5KPlus. Исследования микроструктуры проводились на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490. Для исследования термической стабильности образцы проводов подвергали отжигам в течении 30 минут в воздушной печи типа СНОЛ.

В исходном состоянии литые сплавы имеют однородную крупнозернистую структуру в центральной части слитков; по краям образцов наблюдается структура столчатых кристаллов. После волочения в сплавах формируется сильно текстурированная смешанная зеренно-субзеренная структура с высокой плотностью дислокаций. Исследования зависимостей микротвердости от температуры отжига показали, что данные зависимости для сплавов №2-4 имеют два максимума при температурах отжига 200°C и 400°C, для сплава №6 зависимость имеет один максимум, соответствующий температуре отжига 200°C. Полученный результат позволяет предположить, что в процессе отжига происходит двухстадийный распад твердого раствора – при более «низких» температурах нагрева (~200 °C) в сплавах Al-Zr-(Sc,Hf) происходит выделение наночастиц Al<sub>3</sub>Zr, а при повышенных температурах (~350 °C) – интенсивное выделение частиц Al<sub>3</sub>Sc (в сплаве №2) или интерметаллидов переменного состава Al<sub>3</sub>(Sc,Hf) (сплавах №3, 4). Отмечено, что выделение частиц Al<sub>3</sub>Zr при столь низких температурах это достаточно неожиданный результат, который может быть обусловлен влиянием сильнодеформированной микроструктуры.

Испытания на разрыв показывают, что в исходном состоянии биметаллические провода имеют высокую твердость и прочность. Фрактографический анализ показывает, что разрушение происходит хрупко. На изломе наблюдается отслоение медной оболочки от алюминиевой проволоки. Испытания отожженных проводов (500°C) показывают, что происходит снижение прочности и повышение пластичности. Фрактографический анализ показывает, что отжиг приводит к увеличению зоны разрушения и уменьшению степени отслоения алюминиевого провода от медной оболочки. На основании проведенных исследований разработаны рекомендации к уточненным составам сплавов и режимам их термической обработки.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-19-00672. Авторы благодарят В.В. Захарова (ВИЛС) за рекомендации к режимам литья и составам алюминиевых сплавов.**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГОТОВОК СПФ НА ОСНОВЕ Ti-Ni ЛЕГИРОВАННЫХ Hf МЕТОДОМ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ И ПРОДОЛЬНОЙ ПРОКАТКИ**

**Андреев В.А., Карелин Р.Д., Лайшева Н.В.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН,  
Москва, Россия, andreev.icmateks@gmail.com*

В работе проведено исследование возможности получения сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы на основе никелида титана с использованием различных методов выплавки и последующей термомеханической обработки. Сплавы системы Ti-Ni-Hf позволяют в исполнительных элементах готовых изделий получить температуру конца обратного мартенситного превращения  $A_c$  выше 120 °С. Эта характеристика востребована при производстве сигнально-пусковых устройств.

На первом этапе работы выплавку слитков проводили методом индукционно-лучевой плавки в печи мощностью 60 кВт при вакууме  $1 \times 10^{-5}$  мм.рт.ст. в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе ручьевого типа. В результате были получены слитки с содержанием гафния 4,4, 10,0, 14,8 мас. %, размерами 11×16×162, 10×15×230 и 11×17×200 мм, соответственно. На втором этапе работы выплавку проводили методом вакуумной индукционной плавки в индукционной печи в левитации в защитной атмосфере высокочистого аргона с предварительным вакуумированием камеры печи до  $1 \times 10^{-4}$  мм.рт.ст. В результате были получены слитки с содержанием гафния 5,8, 9,4, 15,0, 23,0 мас. %, имеющие размер 6,0×16,0×34,0 мм.

После выплавки первая партия слитков, полученная методом индукционно-лучевой плавки, подвергалась горячей ротационной ковке при температуре 950 °С с относительной степенью деформации за проход 5-10 %. Вторая партия слитков, полученная методом вакуумной индукционной плавки, подвергалась продольной прокатке при температуре 980 °С с относительной степенью деформации не более 10 % за один проход. В результате применения термомеханической обработки установлено, что сплавы с содержанием гафния более 9 масс.% Hf обладают недостаточной технологической пластичностью, что приводит к их преждевременному разрушению при обработке методом ротационной ковки и продольной прокатки и не позволяет получить качественную заготовку. Из слитков с содержанием гафния 4,4 и 5,8 мас. % методом ротационной ковки и методом продольной прокатки были получены: прутки диаметром 3,5 мм и длиной 870 мм и тонкий лист толщиной 1,0 мм и длиной 100 мм, соответственно.

Предварительные исследования механических и функциональных свойств полученного прутка показали, что он обладает высокими значениями предела прочности и предела текучести ( $\sigma_B = 1000$  МПа,  $\sigma_{0.2} = 800$  МПа после ротационной ковки и  $\sigma_B = 990$  МПа,  $\sigma_{0.2} = 840$  МПа после последеформационного отжига при температуре 550 °С, 2 ч) и имеет достаточную пластичность ( $\delta = 24$  % после ротационной ковки и 29 % после отжига), наряду с относительно высокими показателями величины полностью обратимой деформации (5 %), а также повышенными по сравнению с бинарными сплавами никелида титана значениями температуры конца обратного мартенситного превращения ( $A_c = 125-155$  °С).

Таким образом в ходе проведения работы были получены качественные заготовки: прутки диаметром 3,5 мм и полоса толщиной 1,0 мм из СПФ на основе никелида титана с содержанием 4,4 и 5,8 мас. %, соответственно.

***Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00328-21-00.***

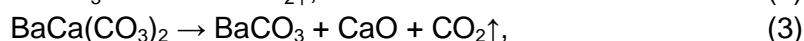
## НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СВАРКИ И НАПЛАВКИ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАРИЙ - СТРОНЦИЕВОГО КАРБОНАТИТА

Крюков Р.Е.

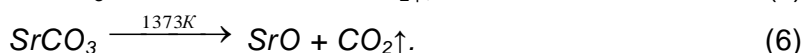
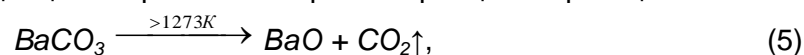
*Сибирский государственный индустриальный университет,  
г. Новокузнецк, Россия, e-mail:rek\_nzrmk@mail.ru*

В металлургии одним из перспективных направлений является разработка технологий, позволяющих проводить модифицирование и рафинирование стали барием и стронцием из оксидных материалов, минуя стадии производства лигатур. В качестве материала для таких технологий наиболее перспективным является месторождение комплексных карбонатных руд, содержащих кальций, барий и стронций на северо-востоке Иркутской области. Руды имеют следующий минеральный состав: 70 - 80 % стронций-кальций-бариевого карбоната, 10 % калиевого полевого шпата, 10 - 20 % пироксена. Выпуск барий-стронциевого модификатора БСК-2 по ТУ 1717-001-75073896 – 2005 освоен ООО «НПК Металлтехнопром». Модификатор предназначен для производства стали, чугуна и цветных сплавов, а также для покрытий сварочных электродов. Барий-стронциевый модификатор содержит: 13,0-19,0% BaO, 3,5 - 7,5 % SrO, 17,5 - 25,5 % CaO, 19,8 - 29,8 % SiO<sub>2</sub>, 0,7 - 1,1 % MgO, 2,5 - 3,5 % K<sub>2</sub>O, 1,0 - 2,0 % Na<sub>2</sub>O, 1,5 - 6,5 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 - 0,4 % MnO, 1,9 - 3,9 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,7 - 1,1 % TiO<sub>2</sub>, 16,0-20,0 % CO<sub>2</sub>.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что основными соединениями, входящими в состав барийстронциевого модификатора, являются баритокальцит BaCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, кальцит CaCO<sub>3</sub>, кальциостронцианит CaSr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, доломит MgCO<sub>3</sub> и сидерит FeCO<sub>3</sub>. При этом проведенный дифференциально-термический анализ определил, что до температуры 1223 К происходит диссоциация доломита, кальцита, баритокальцита и кальциостронцианита. Это означает, что при температурах сварочных процессов (1873 - 1923 К) возможно использование данного материала с разложением карбонатных составляющих при температуре 1273 К по реакциям:



с последующей диссоциацией карбонатов бария и стронция по реакциям:



В результате данных реакций образуются основные оксиды CaO, BaO, SrO, MgO и выделяется углекислый газ CO<sub>2</sub>. Выделение CO<sub>2</sub> при диссоциации карбонатов бария и стронция создает защитную атмосферу для свариваемых изделий. Расчеты показывают, что при разложении 1 кг CaCO<sub>3</sub> (н.у.) образуется 0,224 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>, 1 кг MgCO<sub>3</sub> – 0,267 м<sup>3</sup>, 1 кг FeCO<sub>3</sub> – 0,192 м<sup>3</sup>, 1 кг MnCO<sub>3</sub> – 0,194 м<sup>3</sup>, 1 кг Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 0,211 м<sup>3</sup>. Соответственно, при разложении 1 кг BaCO<sub>3</sub> – 0,114 м<sup>3</sup>, 1 кг SrCO<sub>3</sub> – 0,152 м<sup>3</sup>. При нагревании до температуры сварочных процессов 1800°C (2073 К) происходит расширение газа в 7,6 раза. По-видимому, без учета затрат на разложение карбонатов наиболее оптимальным является использование MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CaSr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, как компонентов, позволяющих получать наибольшее количество CO<sub>2</sub> при разложении 1 кг материала.

Диссоциация карбонатов, содержащихся в барий-стронциевом карбонатите (MgO, CaO, BaO, SrO), повышает основность шлака и, по-видимому, способствует рафинированию металла сварного шва от неметаллических включений. Считается, что помимо вышеизложенного, барий и стронций, являясь модификаторами, по-видимому, оказывают влияние на металлическую структуру сварного шва[1].

Исследования по влиянию добавки барий-стронциевого карбоната при введении в сварочные флюсы на качество получаемых сварных швов приводится в данной работе. В серии опытов в лабораторных условиях изготавливали и исследовали различные составы сварочных флюсов.

Сварочный флюс №1 (флюс-добавка) изготавливался путем смешения барий-стронциевого карбоната с жидким стеклом в соотношении 70% на 30% соответственно. После чего осуществляли выдержку при комнатной температуре, с последующей сушкой в печи при температуре 300 °С, охлаждением, дроблением и просевом с выделением фракции 0,45-2,5 мм. Флюс №2 – флюс на основе шлака производства силикомарганца фракции 0,45-2,5 мм, флюсы №№ 3, 4, 5 шлак производства силикомарганца фракции 0,45-2,5мм в смеси с флюс-добавкой (барий-стронциевым карбонатом с жидким стеклом в соотношении 70% на 30%) в количествах 1; 3 и 5 % соответственно.

Сварку под флюсами производили встык без скоса кромок с двух сторон на образцах размером 500×75 мм толщиной 16 мм из листовой стали марки 09Г2С. Процесс проводили проволокой Св-08ГА диаметром 4 мм с использованием сварочного трактора АСАW-1250 на режимах: I<sub>св</sub>=700А; U<sub>д</sub>=30В; V<sub>св</sub>=35 м/ч.

Химические составы флюсов, шлаковых корок и металла сварных швов приведены в таблицах 1, 2 и 3, соответственно. Как видно из таблиц, происходит незначительное восстановление бария и стронция из материала, причем изменение химического состава сварного шва указывает на повышение степени десульфурации при использовании флюс-добавки.

Таблица 1 - Химический состав флюса, %

№	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	F	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	SrO	S	P
1	0,87	32,52	12,15	1,02	3,54	9,96	-	2,41	2,48	14,24	4,86	0,25	0,21
2	9,58	50,26	18,51	7,98	10,55	1,54	0,38	0,41	0,61	отс.	отс.	0,13	0,05
3	8,11	47,64	29,79	6,19	6,97	0,31	0,21	0,27	отс.	0,25	0,10	0,15	0,01
4	7,96	48,28	28,36	6,15	7,05	0,42	0,33	0,43	0,03	0,61	0,21	0,15	0,02
5	8,19	48,44	28,86	5,08	7,04	0,54	0,31	0,43	0,04	0,65	0,25	0,15	0,02

Таблица 2 - Химический состав шлаковых корок, %

№	FeO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	SrO	F	S	P
1	2,42	4,92	18,81	26,21	14,84	18,11	0,70	0,38	0,51	0,10	-	0,15	0,04
2	2,11	8,05	23,83	46,92	10,27	6,90	0,38	0,66	отс.	отс.	0,74	0,13	0,01
3	1,76	8,21	29,34	46,74	7,17	5,79	0,28	отс.	0,25	0,10	0,23	0,15	0,01
4	2,45	8,42	27,66	46,90	6,92	6,00	0,39	0,04	0,59	0,24	0,27	0,15	0,02
5	2,70	7,93	27,36	46,94	6,87	5,94	0,47	0,12	0,90	0,32	0,32	0,15	0,02

Таблица 3 – Химический состав сварных швов, %

№	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Nb	Al	S	P	Sr	Ba
1	0,11	0,13	0,53	0,02	0,05	0,10	0,002	-	0,030	0,021	0,0004	0,004
2	0,09	0,71	1,51	0,03	0,10	0,11	0,014	0,023	0,019	0,013	отс.	отс.
3	0,08	0,54	1,38	0,02	0,04	0,06	0,016	0,012	0,011	0,009	0,0004	0,0012
4	0,08	0,51	1,33	0,02	0,03	0,06	0,015	0,021	0,010	0,008	0,0004	0,0021
5	0,09	0,57	1,41	0,02	0,03	0,04	0,020	0,020	0,008	0,009	0,0004	0,0033

Визуальный контроль качества сварного шва образцов №1, выполненный с использованием только флюс-добавки показал неудовлетворительное качество - неравномерность формы шва, при этом наблюдалась плохая отделимость шлаковой корки. Остальные образцы - удовлетворительного качества. Из сваренных пластин были вырезаны образцы и выполнены: рентгеноспектральный анализ состава металла швов, металлографические исследования металла сварных швов

Металлографическое исследование проводилось на микрошлифах без травления с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX-51 при увеличении ×100.

Результаты анализа на наличие неметаллических включений в зоне сварного шва, проведенного согласно ГОСТ 1778-70, приведены в таблице 5. Баллы неметаллических включений устанавливали при просмотре всей площади сварных швов нетравленных шлифов. В каждом поле зрения определяли размеры отдельно по каждому виду неметаллических включений методом сравнения с эталонными шкалами.

Таблица 5 – Неметаллические включения в зоне сварных швов

№	Неметаллические включения, балл		
	силикаты недеформирующиеся	силикаты хрупкие	оксиды точечные
3	4б; 3б; 4а	3б	1а
4	4б; 3а	отс.	1а; 2а
5	4б; 2б; 2а	отс.	1а; 2а
6	4б; 3а; 4а	отс.	1а; 2а; 3а

Исследования указывают на снижение загрязненности металла сварного шва силикатами недеформирующимися и отсутствие силикатов хрупких.

Микроструктура изучалась с помощью оптического микроскопа OLYMPUSGX-51 в светлом поле в диапазоне увеличений  $\times 500$  после травления поверхности образцов в 4 %-ном растворе азотной кислоты. Величину зерна определяли по ГОСТ 5639-82 при увеличении  $\times 100$ . Микроструктуры металла сварных швов приведены на рисунке 1. Металл сварного шва характеризуется образованием структуры феррито-перлита видманштеттовой направленности. При этом в образцах, содержащих стронций и барий наблюдается некоторое снижение величины зерна. Величина зерна в образце, сваренным под флюсом, не содержащим барий-стронциевый карбонатит по шкале зернистости составляет №4, а в образцах (№3, №4, №5), сваренных под флюсом с введением барий-стронциевого карбонатита величина зерна составляет № 4, №5.

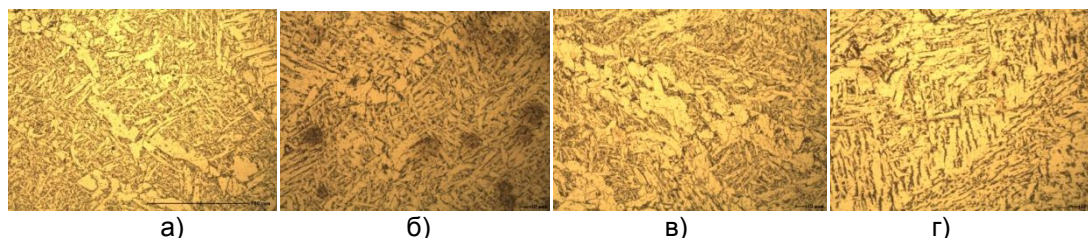


Рисунок 1 – Микроструктура сварных швов образцов с добавкой барий-стронциевого карбонатита, %: а) 0; б) 1; в) 3; г) 5

Выводы:

1. Показана принципиальная возможность применения барий-стронциевого карбонатита в качестве рафинирующей и газозащитной добавки для сварочных флюсов.
2. Использование барий-стронциевого карбонатита позволяет снизить загрязненность сварного шва неметаллическими включениями, а также повысить десульфуризирующую способность сварочных флюсов.
3. Введение барий-стронциевого карбонатита во флюс на основе шлака силикомарганца в количестве до 5% обеспечивает феррито-перлитную структуру металла сварного шва видманштеттовой направленности, при этом незначительно снижается величина зерна с №4 до №4, №5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рожихина И.Д. Модифицирование стали барием и стронцием [Текст]/ И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, В.И. Дмитриенко, М.А. Платонов //Известия ВУЗов. Черная металлургия, 2015, Т.58, №15, с.871-875.

**ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ АНИОН-ДЕФИЦИТНЫХ КОБАЛЬТИТОВ  $La_{0.82}Sr_{0.18}Co_{1-y}Ni_yO_{3-y}$**

Лановский Р.А.<sup>1</sup>, Бушинский М.В.<sup>1</sup>, Терешко Н.В.<sup>1</sup>, Мантыцкая О.С.<sup>1</sup>,  
Никитин А.В.<sup>1</sup>, Чобот А.Н.<sup>1</sup>, Пастушонок С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>УО «Военная академия Республики Беларусь», Минск, Беларусь  
rommelfiz1@gmail.com

**Введение.** Сложные оксиды кобальта с перовскитоподобной структурой представляют значительный интерес как с точки зрения технологических приложений, так и в рамках общих исследований в области физики магнитных явлений [1, 2]. Как хорошо известно, ион  $Co^{3+}$  имеет три альтернативные спиновые конфигурации: низкоспиновое ( $LS, t_{2g}^6, S = 0$ ), промежуточное спиновое ( $IS, t_{2g}^5e_g^1, S = 1$ ) и высокоспиновое ( $HS, t_{2g}^4e_g^2, S = 2$ ) состояния [3]. В исходном соединении  $LaCoO_3$  наблюдается два спиновых кроссовера [1, 2, 4]. При температурах ниже 30 К  $LaCoO_3$  находится в состоянии, близком к диамагнитному диэлектрику. В интервале температур 30-100 К ионы кобальта переходят из низкоспинового состояния. В интервале температур 500-600 К HS состояние становится неустойчивым и происходит переход к металлоподобному поведению электросопротивления [4]. Замена  $La^{3+}$  на ионы  $Sr^{2+}$  приводит к падению сопротивления и появлению дальнего ферромагнитного порядка выше 18% замещения ионов  $La^{3+}$  [5]. Наибольшая температура Кюри ( $T_C \sim 305$  К) наблюдается для стехиометрического металлического  $SrCo^{4+}O_3$  [6]. В данной работе приведены исследования системы анион-дефицитных кобальтитов  $La_{0.82}Sr_{0.18}Co_{1-y}Ni_yO_{3-y}$ .

**Экспериментальная часть.** Поликристаллические образцы системы  $La_{0.82}Sr_{0.18}Co_{1-y}Ni_yO_{3-y}$  были получены по обычной керамической технологии на воздухе. В качестве исходных реактивов использовались простые оксиды и карбонат высокой чистоты  $La_2O_3, SrCO_3, Co_3O_4, Ni_2O_3$ . Предварительный синтез проводился при температуре 1000 °С в течение 21-22 часов, финальный - в интервале температур 1200-1350 °С в течение примерно 5-9 часов. Аттестация образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в  $Cu-K\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Для установления индекса кислородной нестехиометрии использовался метод иодометрического титрования. Исследования магнитных и резистивных свойств проводились на установке измерения физических свойств (Cryogenic Ltd.) в магнитных полях до 14 Тл в диапазоне температур 5 – 315 К. Измерения электропроводности выполнены четырехконтактным методом. Индиевые контакты наносились с помощью ультразвука.

**Результаты и обсуждение.** Согласно данным рентгеноструктурного анализа, поликристаллические образцы  $La_{0.82}Sr_{0.18}Co_{1-y}Ni_yO_{3-y}$  показали отсутствие примесных фаз в концентрационном пределе  $0.05 < y < 0.20$  (таблица 1).

Таблица 1 - Основные кристаллоструктурные параметры, кислородный индекс и значения температуры Кюри для системы  $La_{0.82}Sr_{0.18}Co_{1-y}Ni_yO_{3-y}$

Образец	Пространственная группа	a, b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	Кислородный индекс, 3-y	T <sub>C</sub> , K
$La_{0.82}Sr_{0.18}Co_{0.95}Ni_{0.05}O_{3-y}$	R-3c	5.44(7)	13.16(5)	338.2(47)	2,845	173
$La_{0.82}Sr_{0.18}Co_{0.90}Ni_{0.10}O_{3-y}$	R-3c	5.44(7)	13.16(5)	338.2(53)	2,847	179
$La_{0.82}Sr_{0.18}Co_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-y}$	R-3c	5.44(9)	13.16(7)	338.5(78)	2,781	168



Дифракционные пики были проиндексированы в рамках ромбоэдрической пространственной группы R-3c. Ион Ni может иметь степень окисления 2+ или 3+. Согласно данным [7-10] степень окисления ионов Ni 2+ более стабильна, а Ni<sup>3+</sup> в структуре перовскита имеет низкую термическую стабильность, исходя из чего далее будем принимать окислительное состояние ионов Ni равным 2+. Иодометрические исследования показали, что ионы Co находятся преимущественно в трехвалентном состоянии. Основные кристаллоструктурные параметры и степень кислородной нестехиометрии представлены в таблице 1. Характер зависимости намагниченности близок к ферромагнитному даже для малых концентраций Ni<sup>2+</sup> (рис. 1).

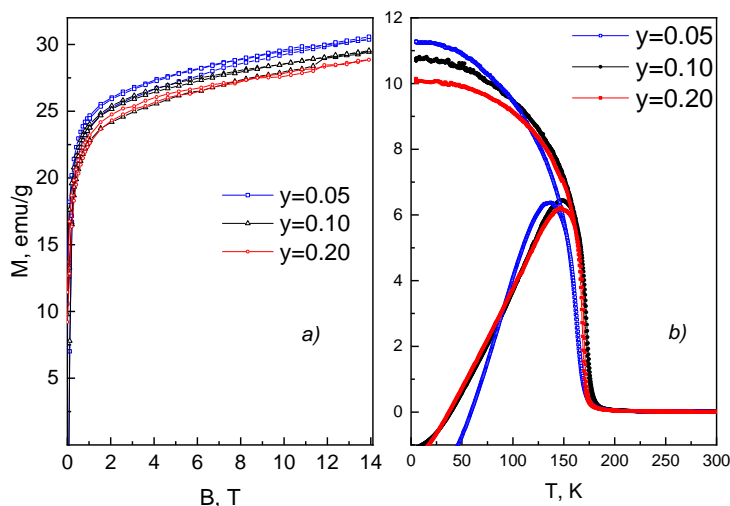


Рисунок 1 - Полевые (а,  $T = 5$  К) и температурные (b) зависимости намагниченности системы анион-дефицитных кобальтитов  $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-y}$

Увеличение содержания Ni<sup>2+</sup> приводит к уменьшению величины намагниченности, что ассоциируется с разбавлением доли ферромагнитно взаимодействующих ионов  $\text{IS Co}^{3+}$  антиферромагнитно взаимодействующими ионами Ni<sup>2+</sup>. Температура Кюри  $T_C$  при увеличении содержания ионов Ni<sup>2+</sup> сперва возрастает, а при дальнейшем увеличении концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> наблюдается уменьшение значений  $T_C$ . Зависимость сопротивления имеет относительно сложный характер проводимости (рисунок 2).

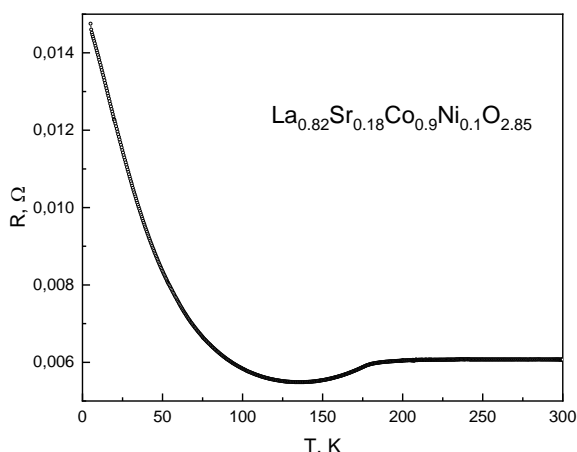


Рисунок 2 - Температурная зависимость сопротивления образца  $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2.85}$

В парамагнитной фазе наблюдается металлический характер проводимости, а при температуре  $\sim 180$  К наблюдается аномалия, совпадающая с температурой магнитного упорядочения. Величина сопротивления резко уменьшается и наблюдается

минимум при  $\sim 135$  К, после чего, при дальнейшем уменьшении температур, сопротивление начинает расти и характер зависимости становится близким к полупроводниковому. Наличие минимума сопротивления можно связать с максимальной концентрацией ионов  $\text{Co}^{3+}$  в IS состоянии.

Предполагается, что при повышении температуры часть ионов  $\text{Co}^{3+}$  переходит из LS в IS состояние с максимальной концентрацией IS  $\text{Co}^{3+}$  при температурах, соответствующих минимуму сопротивления, а при дальнейшем повышении температуры происходит постепенный кроссовер части IS  $\text{Co}^{3+}$  в смешанное IS/HS состояние с уменьшением доли ионов IS  $\text{Co}^{3+}$ , что выражается в повышении сопротивления образцов.

Схожим образом с исследованием [11] системы  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-y}$ , при повышении концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  происходит стабилизация ионов  $\text{Co}^{3+}$  в IS состоянии, однако при высоких концентрациях ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в рассматриваемой системе эффект стабилизации ионов IS  $\text{Co}^{3+}$  становится вторичным относительно эффекта разбавления антиферромагнитно взаимодействующими ионами  $\text{Ni}^{2+}$  в В – подрешетке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ivanova N.B., Ovchinnikov S.G., Korshunov M.M., Eryomin I.M., Kazak N.V. Osobennosti spinovogo, zaryadovogo i orbitalnogo uporyadocheniya v kobaltitah [Features of spin, charge and orbital ordering in cobaltites]. Uspekhi fizicheskikh nauk [Soviet Physics Uspekhi], 2009, vol. 179, pp. 837-860 (in Russian).
- [2] Raveau B., Seikh M. M, Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012, pp. 148–175.
- [3] M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 54, 5309 (1996).
- [4] Raccah P. M., Goodenough J. B., First-Order Localized-Electron  $\leftrightarrow$  Collective-Electron Transition in  $\text{LaCoO}_3$ . Physical Review B. 1967, vol. 155, pp. 932 -943.
- [5] Wu J., Leighton C. Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . / Physical Review B. – 2003. - Vol. 67. – P. 174408.
- [6] Long Y. Synthesis of cubic  $\text{SrCoO}_3$  single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties / Long Y., Kaneko Y., Ishiwata Sh., Taguchi Y., Tokura Y. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. - Vol. 23. - P. 245601.
- [7] O. Toulemonde, F. Studer, A. Barnabe, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, “Charge states of transition metal in “Cr, Co and Ni” doped  $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  CMR manganites,” Eur. Phys. J. B 4, 159–167 (1998).
- [8] O. Toulemonde, F. Studer, and B. Raveau, “Magnetic interactions studies of Co and Ni-doped manganites using soft XMCD,” Solid State Commun. 118, 107–112 (2001).
- [9] G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids. 26 (1965) 1969.
- [10] Huang, K., Lee, H. Y., & Goodenough, J. B. (1998). Sr- and Ni- Doped  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{LaFeO}_3$  Perovskites: New Cathode Materials for Solid- Oxide Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society, 145 (9), 3320 - 3227. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1838789>.
- [11] Spin crossover in the system of cobaltites  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$  / Lanovsky R. A., Nikitsin A. V., Bushinsky M. V. // материалы XXIX междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов. (Гродно, 22–23 апр. 2021 г.) / ГрГУ им. Янки Купалы, физ.-техн. фак. ; редкол.: Г. А. Гачко (гл. ред.), Н. Г. Валько (зам. гл. ред.) [и др.]. – Объём электрон. дан. 14 Мбайт. –35,5 уч.-изд. л. – Гродно : ГрГУ, 2021. – С 5-8.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Al-TiC

Шерина Ю.В., Луц А.Р., Ибатуллин И.Д.  
СамГТУ, г. Самара, РФ, e-mail: cullenbella97@mail.ru

К современным трибоматериалам предъявляются такие требования как высокие показатели при работе в условиях трения, прочность, малая масса, значительные показатели модуля упругости и ударной вязкости. Алюмоматричные композиционные материалы, дисперсно-упрочненные частицами керамических фаз, в полной мере соответствуют этим требованиям. За последние 10-15 лет появилось значительное количество исследований, посвященных их разработке.

В связи с ценовой доступностью и высокому уровню свойств, наиболее изученными в России среди объемно-армированных композитов на основе алюминия и его сплавов являются материалы, упрочненные частицами карбида титана. Большинство проведенных исследований основываются на получении композиционных материалов путем механического замешивания (ex-situ) в расплав довольно крупных частиц керамической фазы (10-100 мкм) [1]. Однако при этом активно развивается другое направление, при котором формирование фазы происходит непосредственно в расплаве (in-situ), что способствует повышению ее смачиваемости и лучшему усвоению в составе матричного материала, а также открывает возможности для варьирования дисперсностью армирующей фазы в составе композита. Обеспечить подобные условия возможно путем применения метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в расплаве алюминия.

Ранее учеными СамГТУ была показана возможность получения методом СВС легированных композитов (Al-2%Mn-4%Ni)-10%TiC и (Al-5%Cu-2%Mn-4%Ni)-10%TiC с наноразмерной упрочняющей фазой [2]. Сплав на четверной основе показал лучшие механические характеристики, поэтому в данной работе была поставлена цель изучить его трибологические характеристики, а также, для сравнения, свойства традиционного поршневого сплава АК10М2Н.

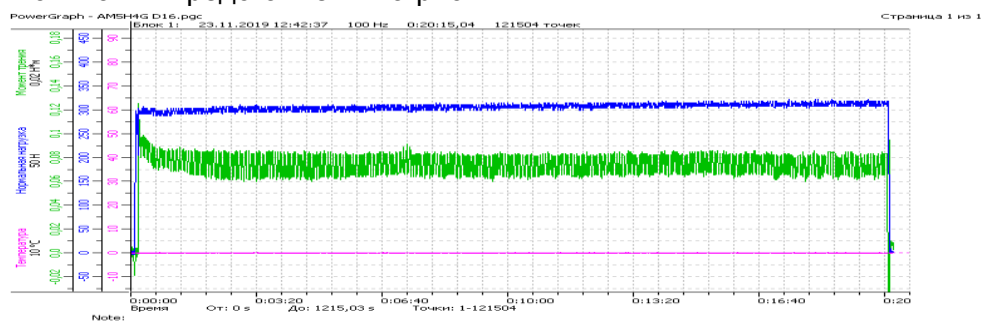
Испытания проводились на универсальном триботехническом комплексе «Универсал-1Б», характеристики которого и условия испытаний представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Технические характеристики трибометра и условия испытаний

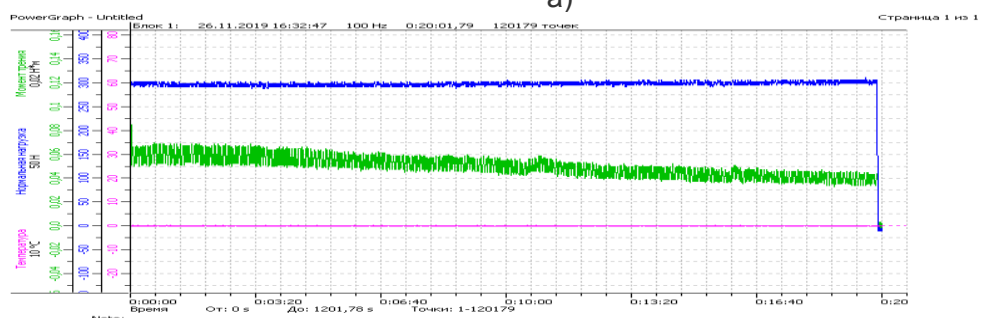
Схема использования	Кольцо-плоскость
Вид трения	Граничное трение скольжения
Вид изнашивания	Абразивное
Материал контртела	Сталь 40Х, закалка HRC 40...45
Среда	Синтетическое масло Shell
Нормальная нагрузка на контакт	300 Н (давление 20 МПа)
Частота вращения контртела	600 об/мин (средняя линейная скорость в зоне контакта 0,157 м/с)

По результатам испытаний оценивали линейный износ образцов с помощью индикатора часового типа с ценой деления 1 мкм и пересчитывали результат в скорость изнашивания (мкм/час), а также находили интенсивность изнашивания – как

отношение величины линейного износа к обусловленному пути трения. Полученные эпюры испытаний представлены на рис. 1.



а)



б)

Рисунок 1 - Эпюры триботехнических испытаний образцов:  
а) (Al-5%Cu-2%Mn-4%Ni)-10%TiC; б) АК10М2Н

В сравнении с традиционным сплавом, образец композиционного материала испытания прошел успешно, скачков на эпюре момента трения, характерных для начала недопустимого вида изнашивания – изнашивания при схватывании – нет. Коэффициент трения составляет 0,056 и является приемлемым для данных условий трения. Полученные результаты по степени износа представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Трибологические свойства образцов

	(Al-5%Cu-2%Mn-4%Ni)-10%TiC	АК10М2Н
Время испытания	60 мин	60 мин
Скорость изнашивания	1,5 мкм/час	2,25 мкм/час
Средний линейный износ	1,5 мкм	2,25 мкм

Полученные результаты показывают, что композит состава (Al-5%Cu-2%Mn-4%Ni)-10%TiC имеет в 1,5 раза меньший износ по сравнению со сплавом АК10М2Н, что дает основание считать его перспективным триботехническим материалом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов А. А. Оптимизация состава и структуры композиционных материалов на алюминиевой и медной основе, получаемых жидкофазными методами и механическим легированием: дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.01. Москва: РГБ, 2007. - 390 с.
2. Луц А.Р. Изучение влияния легирующей добавки марганца на структуру и свойства нанодисперсного композиционного сплава (Al-5%Cu) – 10%TiC / А.Р. Луц, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Д. Рыбаков, С.И. Шипилов / LIX Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. - С. 107-108.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ В ПРОЦЕССЕ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Комаров А.И., Романюк А.С., Шипалов Д.А.

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь, *al\_kom@tut.by*

**Введение.** Актуальным направлением развития современной техники является использование алюминиевых сплавов в узлах, подвергающихся как механическим, так и тепловым нагрузкам. В связи с этим перспективным направлением инженерии поверхности алюминиевых сплавов является разработка эффективных теплозащитных покрытий, обладающих высокой механической и адгезионной прочностью, стойкостью к динамическим нагрузкам. Одним из эффективных методов нанесения многофункциональных покрытий на алюминиевые сплавы является микродуговое оксидирование (МДО), которое позволяет формировать алюмооксидные покрытия толщиной до 300 мкм и твердостью до 25 ГПа. Однако оксид алюминия характеризуется достаточно высокой для керамики теплопроводностью (25-28 Вт/м·К) и повышенной хрупкостью. Существенного улучшения защитных свойств МДО-покрытий на алюминии можно достичь путем их модифицированием диоксидом циркония, который обладает низкой теплопроводностью (1,4-1,5 Вт/м·К) и высокой трещиностойкостью.

Целью настоящей работы является получение модифицированных диоксидом циркония МДО-покрытий из электролитов-суспензий, содержащих дисперсные частицы диоксида циркония и фуллеренсодержащую сажу (ФСС).

**Методика исследования.** Исследования проводились на образцах из алюминиевых сплава АМг6 и АК5М2. Микродуговое оксидирование проводили в анодно-катодном режиме в силикатно-щелочном электролите (4 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и 2 г/л КОН) с добавками микрочастиц (0,5-5,0 мкм)  $\text{ZrO}_2$  с концентрацией 1000 мг/л и ФСС – 160 мг/л. Фуллеренсодержащая сажа была получена дуговым методом в Физико-технического института им. И.А. Иоффе (г. Санкт-Петербург). Фазовый состав покрытия исследовали рентгеновским дифрактометром ДРОН-3М. Микротвердость покрытий определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,49Н. Измерение адгезионной прочности осуществлялось методом склерометрии на универсальном трибометре MFT-5000.

**Результаты и обсуждение.** Выбранные режимы оксидирования сплавов АК5М2 и АМг6 приводят к формированию на них покрытия толщиной 200-220 мкм и 260-280 мкм соответственно (рисунок 1). Согласно данным СЭМ, оксид циркония внедряется в покрытие, формируя локальные области различной протяженности (рисунок 1).

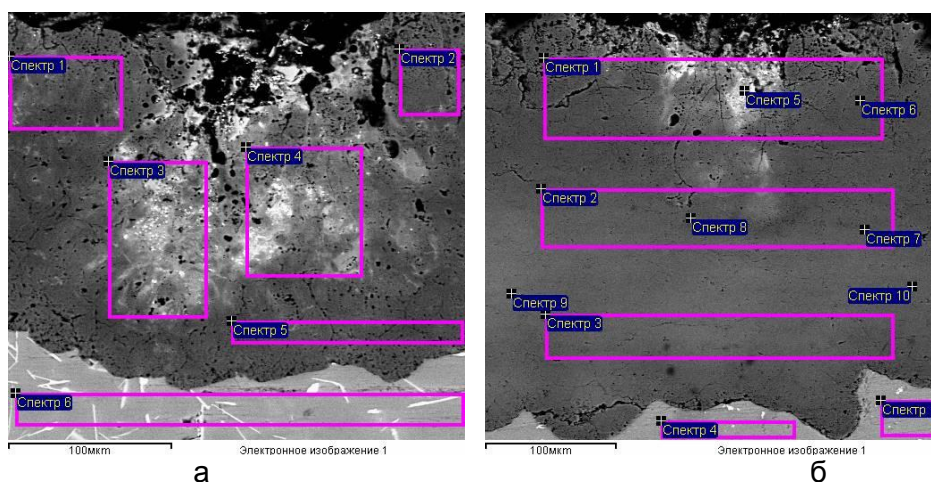


Рисунок 1 – Микроструктуры КП на сплавах АК5М2 (а) и АМг6 (б)

При этом степень и глубина насыщения покрытия оксидом циркония зависит от состава сплава (рисунок 1, таблица). Так,  $ZrO_2$  внедряется практически на всю глубину покрытия на силумине АК5М2 (светлые области на рисунке 1а), тогда как в покрытии на сплаве АМг6 внедренный оксид циркония не образует обширные области (рисунок 1б). Согласно данным МРСА, среднее содержание  $ZrO_2$  в областях его внедрения оставляет ~6 мас.% и может достигать 25-26 мас.% в локальных участках его максимальной концентрации (таблица).

Таблица – Элементный состав различных областей покрытия

Покрытие на сплаве АК5М2						Покрытие на сплаве АМг6							
Спектр	Элементы						Спектр	Элементы					
	О	Al	Si	Fe	Cu	Zr		О	Al	Mg	Si	Mn	Zr
Спектр 1	47.48	47.19	3.28	0.51	1.53		Спектр 1	47.01	42.18	2.97	5.37		2.47
Спектр 2	48.90	44.93	5.77	0.40			Спектр 2	47.60	48.67	3.09	0.64		
Спектр 3	46.59	36.67	9.30	0.65	0.78	6.02	Спектр 3	47.01	50.25	2.74			
Спектр 4	47.38	35.46	9.71	0.65	0.72	6.08	Спектр 4	0.68	90.77	7.38	0.58	0.58	
Спектр 5	48.08	48.96	2.49	0.47			Спектр 5	49.25	5.43	0.66	18.24		25.86
Спектр 6		89.15	8.40	0.96	1.50		Спектр 6	47.34	47.47	4.15	0.42	0.62	

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, фазовый состав покрытия представлен оксидом алюминия в модификациях  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  и диоксидом циркония  $t-ZrO_2$  и (рисунок 2). При этом в поверхностном слое покрытия регистрируется высокое содержание  $ZrO_2$ , достигающее по проведенной оценке от 38 до 44 мас.%. Высокое

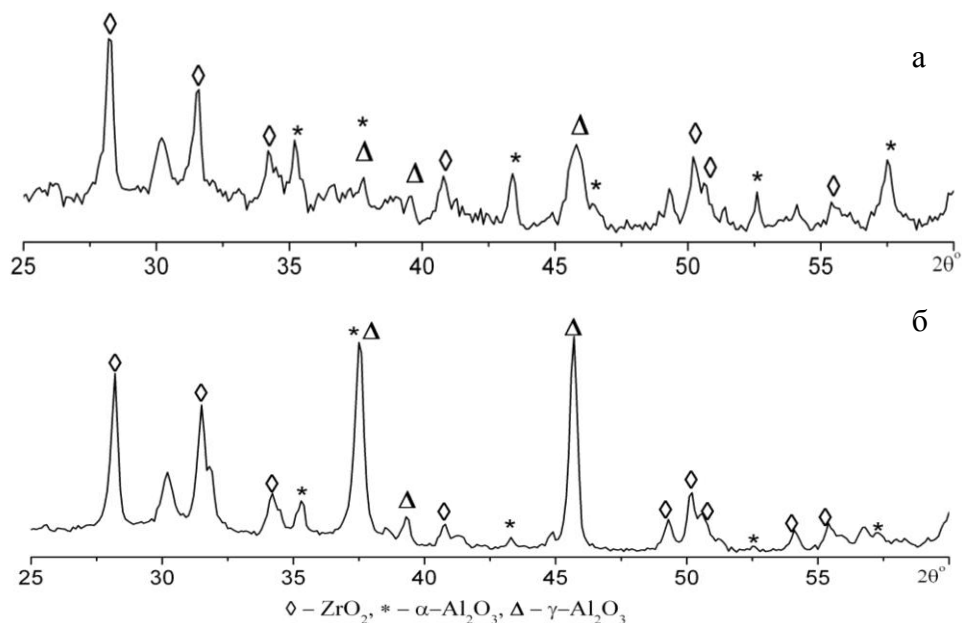


Рисунок 2 — Диффрактограммы поверхностного слоя покрытия, сформированного на сплавах АК5М2 (а) и АМг6 (б)

содержание оксида циркония в поверхностном слое объясняется не только процессами внедрения в покрытие, но и осаждением его частиц из электролита.

По мере приближения к основе содержание  $ZrO_2$  в покрытии снижается и на удалении 90 мкм от поверхности составляет 8 мас.% и 2,2 мас.% для сплавов АК5М2 и АМг6 соответственно. Более высокая степень внедрения оксида циркония в формирующееся покрытие на сплаве АК5М2 может быть связана с его составом (содержит 4-6 мас.% кремния) и ярко выраженной гетерогенной структурой, представленной области в различных структурных составляющих сплава различаются

по своей интенсивности, что может приводить к возникновению локальных плазменных каналов с повышенной мощностью. Возникновению таких каналов способствуют также присутствующие в электролите углеродные наночастицы, которые, как было показано ранее [1-3], интенсифицируют процесс МДО. Кроме того, углеродные наночастицы могут повышать эффективность модифицирования покрытия оксидом циркония повышая подвижность его частиц в электролите за счет высокой сорбционной способности и наличия нескомпенсированного заряда. Исходя из анализа микроструктур (рисунок 1) и дифрактограмм (рисунок 2), диоксид циркония в этих условиях проникает в покрытие более чем на 100 мкм в глубину, а не концентрируется лишь в поверхностном слое. Такой характер распределения  $ZrO_2$  в покрытии дает основания рассматривать предложенный метод МДО в качестве перспективного для создания теплозащитных покрытий.

Повышенное содержание  $\alpha-Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  в покрытии определяет его высокую микротвердость. Так, микротвердость покрытия на сплаве АМг6 составляет 16-20 ГПа, а на сплаве АК5М2 достигает 25 ГПа

Проведенные методом склерометрии исследования адгезионной прочности показали, что значение этой физической величины для сплава АК5М2 составляет 3,34 ГПа, для АМг6 – 2,73 ГПа, что также характеризует высокие прочностные свойства полученных покрытий.

**Закключение.** Совместное использование  $ZrO_2$  и ФСС повышает эффективность включения  $ZrO_2$  в алюмооксидное покрытие. При этом более выраженный эффект достигается при МДО силумина АК5М2, что обусловлено его выраженной гетерогенной структурой. Полученные результаты создают предпосылки рассматривать совместное использование  $ZrO_2$  и ФСС в электролитах-суспензиях в качестве перспективного подхода создания теплозащитных покрытий на изделиях различных отраслей техники, в том числе на поршнях двигателей внутреннего сгорания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь, П.А. Влияние наноразмерных частиц углерода на формирование структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия / П.А. Витязь, А.И. Комаров, В.И. Комарова // Докл. НАН Беларуси. — 2013. — Т. 57, № 2. — С. 96–101.
2. Komarov, A.I. The role of fullerene soot in structure formation of MAO-coatings / A.I. Komarov, P.A. Vityaz, V.I. Komarova // Nanomechanics Science and Technology. — 2013. — Vol. 4, No. 4. — Pp. 289–297.
3. Комаров А.И. Повышение трибомеханических свойств сплава Д16 керамическим покрытием, модифицированным шунгитовым нанокремнекислородом/ А.И. Комаров, Н.Н. Рожкова, П.С. Золотая, А.С. Романюк, Д.О. Искандарова // Сб. науч.трудов «Актуальные вопросы машиноведения». – Мн: Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, 2018. – с.369 – 372.

## **АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Ti-18Zr-15Nb ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

**Теплякова Т.О., Попова Д.В., Власова К.Ю., Конопацкий А.С.**

*НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*

*teplyakova.to@mail.ru*

Сверхупругие титановые сплавы, состоящие только из биосовместимых компонентов, привлекают значительное внимание как материалы для замены костной ткани. Новый сплав Ti-18Zr-15Nb обладает повышенными функциональными свойствами, коррозионной стойкостью и способен проявлять эффект сверхупругости при комнатной температуре [1]. Тем не менее, важной составляющей успешного исхода имплантации является отсутствие воспалительных процессов, вызванных активностью бактерий на поверхности взаимодействия костной ткани с металлическим материалом. Поэтому актуальной задачей становится поиск эффективного способа достижения высокого антибактериального эффекта поверхности. Известным материалом, способным проявлять антибактериальные свойства, являются наночастицы серебра (AgNPs). Существует прямая зависимость бактерицидного эффекта AgNPs от их размера, который возрастает с их уменьшением [2]. Среди множества методов формирования наночастиц на поверхности различных подложек можно выделить метод полиольного синтеза. Данный метод обеспечивает тонкий контроль за размером наночастиц. Другим важным преимуществом такого подхода является возможность проведения синтеза при низких (ниже 200 °С) температурах, что позволит избежать изменения фазового состава сплава.

В рамках данной работы наночастицы серебра были сформированы на поверхности сверхупругого сплава Ti-18Zr-15Nb. Подготовка поверхности осуществлялась шлифованием абразивной бумагой (до Р 4000) и полировкой на полировальной ткани с использованием алмазной суспензии. Часть образцов была обработана раствором «Пираньи» (смесь растворов 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в отношении 3:1) в течение 1,5 часов при комнатной температуре. AgNPs были сформированы методом полиольного синтеза при воздействии ультрафиолетового (УФ) излучения. В качестве среды синтеза выбран низкомолекулярный полиэтиленгликоль (ПЭГ-400), источник серебра – водный раствор AgNO<sub>3</sub>.

Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцов после травления раствором «Пираньи» показали, что на образцах после обработки в агрессивной среде формируется равномерная пористая структура (рисунок 1а). Средний размер пор составляет 8 нм. На образцах после синтеза (рисунок 1б, в) можно наблюдать сформировавшиеся наночастицы серебра, распределение частиц равномерное, средний размер на полированном образце 12 нм, на образце после обработки раствором «Пираньи» 16 нм. Согласно электронным изображениям в обратно отраженных электронах (рисунок 1г), часть AgNPs залегает в порах, образованных при травлении.

По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было подтверждено формирование AgNPs внутри пор. По результатам построения концентрационных профилей распределения элементов по глубине сделан вывод о том, что в случае образцов, подверженных травлению в агрессивной среде, глубина залегания AgNPs достигает примерно 60 нм. Установлено, что содержание серебра на поверхности образцов после травления (7,6 ат.%) больше, чем на полированном образце (2,1 ат.%). Анализ соотношения основных компонентов сплава до и после обработки в растворе «Пираньи» показал, что предварительная обработка в агрессивной среде не оказывает значительного влияния на химическое состояние поверхности сплава.



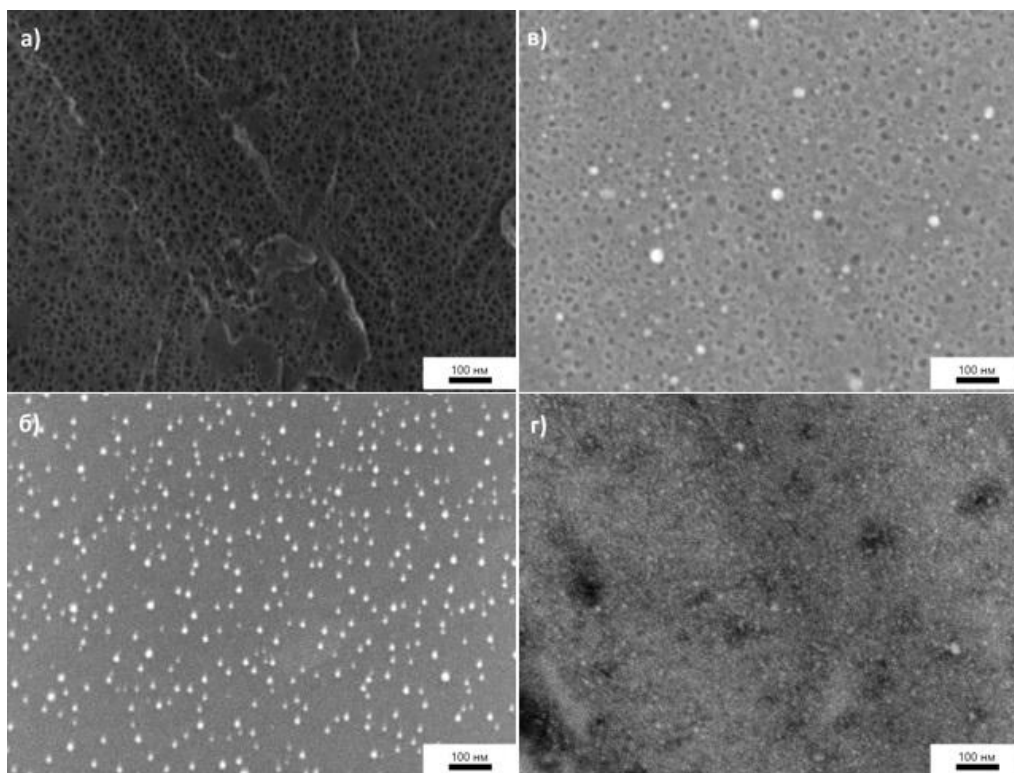


Рисунок 1 – Микроструктура поверхности образцов: а) после обработки в растворе «Пиранны»; б) после синтеза без предварительной обработки; в) после синтеза и предварительной обработки; г) в обратно отраженных электронах.

Антибактериальные свойства образцов были оценены после выдержки в среде с антибиотикочувствительной культурой *E. Coli*. Было установлено, что образец после предварительной обработки в растворе «Пиранны» проявляет антибактериальный эффект, колоний бактериальных клеток не было обнаружено (0 клеток/мл), по сравнению с образцом без предварительной обработки ( $5,2 \cdot 10^{12}$  клеток/мл). Данные результаты подтверждены результатами СЭМ после антибактериальных испытаний. На микрофотографиях видно, что клеток *E. Coli* не обнаружено на образце после предварительной обработки в растворе «Пиранны» (рисунок 2а). Стоит отметить, что наибольшее количество клеток осталось на поверхности после предварительной обработки травлением, но без AgNPs (рисунок 2б), что говорит о более высокой адгезии бактериальных клеток к этому типу поверхности.

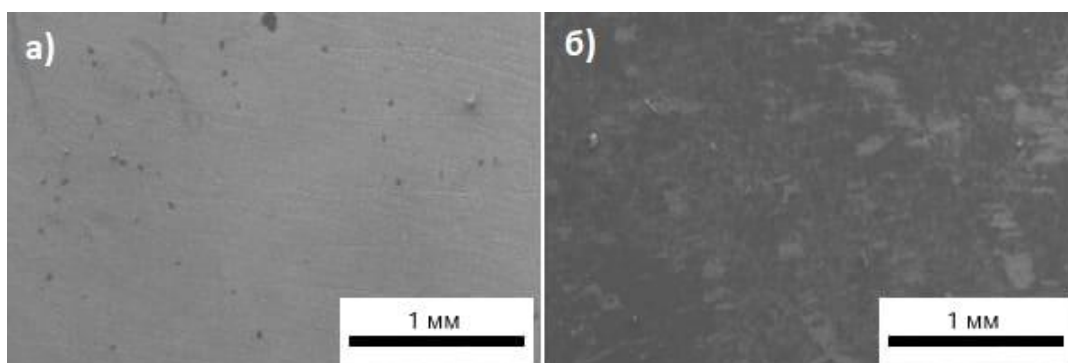


Рисунок 2 – Микроструктура поверхности образцов после антибактериальных испытаний с предварительной обработкой поверхности в растворе «Пиранны»: а) с AgNPs; б) без AgNPs.

Было проведено измерение краевого угла смачивания методом лежащей капли, которое установило, что пористая поверхность наиболее гидрофильная (угол –  $27,5^{\circ}$ ), в сравнении с поверхностью без предварительной обработки (угол  $36,5^{\circ}$ ). Данные результаты подтверждают осуществление более длительного контакта клеток с поверхностью после обработки в агрессивной среде «Пираньи».

Были проведены испытания на выход ионов серебра методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Измерения были проведены после выдержки образцов в дистиллированной воде в течение 24 часов. Концентрация ионов составила 0,0114 мг/л для образца без предварительной обработки и 0,0370 мг/л для образца после предварительной обработки в растворе «Пираньи». Данное количество серебра является низким, но достаточным для проявления антибактериального эффекта.

Согласно полученным результатам, было установлено, что формирование AgNPs методом полиольного синтеза на образцах, после предварительной обработки в растворе «Пираньи», позволяет обеспечить антибактериальный эффект поверхности титановых сплавов для медицинского применения.

***Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).***

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyazaki S., Kim H. Y., Hosoda H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2006. – Т. 438. – С. 18-24.
2. Baker C. et al. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles //Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2005. – Т. 5. – №. 2. – С. 244-249.

## РАСЧЕТНЫЕ ОЦЕНКИ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИИ

<sup>1</sup> Антанович А.А., <sup>2</sup> Колесников С.А., <sup>2</sup> Максимова Д.С.

<sup>1</sup>ФГБУН институт физики высоких давлений Российской Академии наук,  
Москва, Троицк, Россия, antanov@hppi.troitsk.ru

<sup>2</sup>АО «НИИ конструкционных материалов на основе графита»,  
Москва, Россия, Skolesnikov02@mail.ru

Изостатические технологии изготовления углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) [1, 2] предусматривают проведение высокотемпературных операций пропитки углеродного армирующего каркаса расплавленными углеводородами, карбонизации этих углеводородов при температурах  $\sim 750^{\circ}\text{C}$  и графитации полученного после карбонизации кокса при температурах  $\sim 2200^{\circ}\text{C}$  для завершения формирования углеродной матрицы композита.

Указанные операции повторяют последовательно несколько раз до получения требуемой плотности материала. Углеродный каркас собирают из стержней диаметром 1,2 мм, изготовленных на основе углеродного ПАН волокна и поливинилового спирта методом пултрузии. Можно считать, что такой стержень представляет собой одномерно армированный углепластик. Для изготовления объемных заготовок УУКМ применяют многомерно армированные стержневые каркасы. На рисунке 1 представлены схемы трехмерно (3D) и четырехмерно (4D-L) армированных углеродных каркасов.

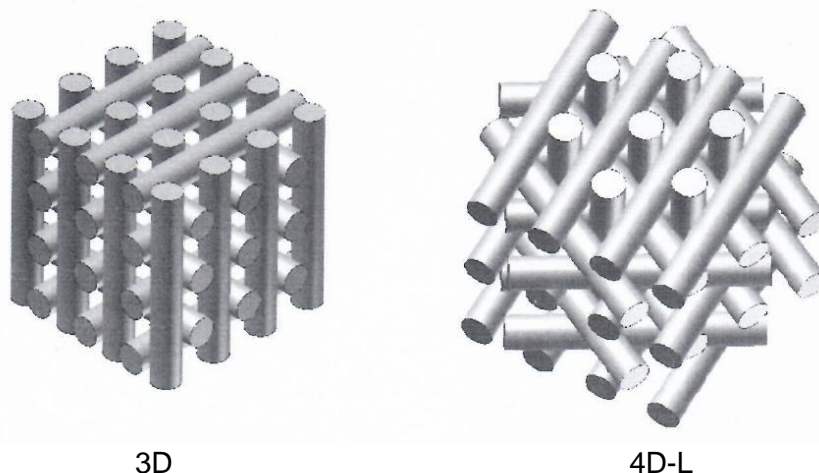


Рисунок 1 - Схемы многомерно армированных углеродных каркасов

Трехмерно армированный каркас получают послойной укладкой углеродных стержней по ортогональным осям X и Y, перпендикулярным стержням по оси Z, а в четырехмерно армированных каркасах перпендикулярно стержням по оси Z послойно уложены стержни по горизонтальным осям X, Y, R, разориентированным между собой на  $120^{\circ}$ .

В качестве углеводорода для формирования углеродной матрицы применяют среднетемпературный или высокотемпературный каменноугольные пеки.

Высокотемпературные технологические операции при изготовлении УУКМ сопровождаются развитием внутренних напряжений ввиду различия линейных и объемных коэффициентов термического расширения углеродных волокон и углеродной матрицы. Линейный коэффициент термического расширения волокон в 4-5 раз меньше линейных коэффициентов термического расширения углеродных матриц. Структура материала после проведения технологических операций формирования каркаса четырехмерного армирования и углеродной матрицы в его объеме

представлена на рисунке 2 в двух сечениях: слева - поперек оси Z, справа – вдоль оси Z.

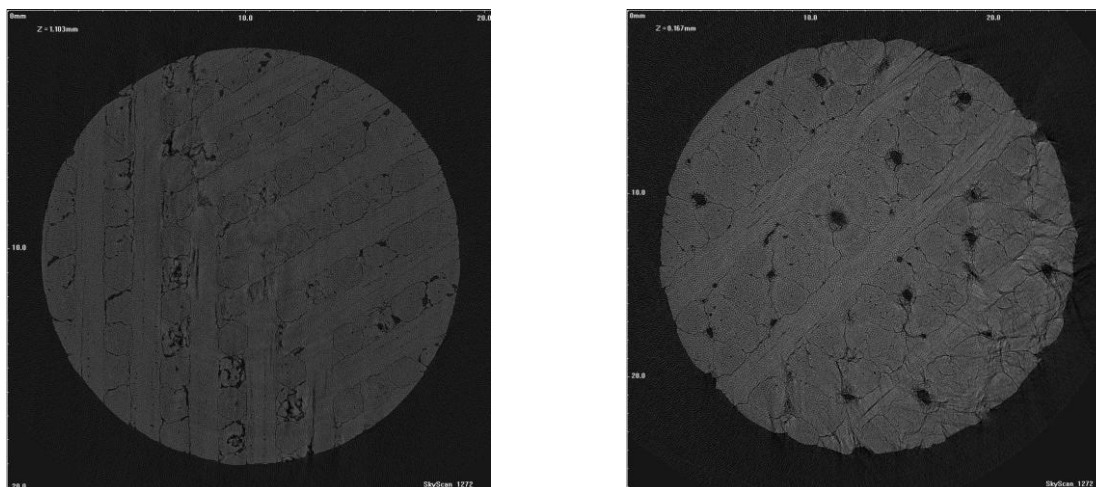


Рисунок 2 - Структура УУКМ четырёхмерного армирования с уровнем плотности  $\sim 1,93 \text{ г/см}^3$

Как видно по границам стержней армирования и блоков углеродной матрицы сохраняются трещины, расслоения и «островки» недографитированного кокса. Поры в матрице обнаруживаются в основном на участках пересечения стержней.

Для расчетной оценки уровня внутренних напряжений в структурных элементах композита можно использовать линейную структурную модель [3], которая дает максимальную величину этих напряжений, считая, что между углеродными стержнями каркаса и углеродной матрицей сохраняется идеальная связь.

Тогда внутренние термически инициируемые напряжения в стержне могут составить

$$\sigma_{\text{в стержне}} \sim \frac{E_{\text{стержня,||}}(\alpha_{\text{матрицы}} - \alpha_{\text{стержня,||}})\Delta T}{1 + \frac{E_{\text{стержня,||}}}{E_{\text{стержня,\perp}}} \left( \frac{V_{\text{стержня}}}{1 - V_{\text{стержня}}} \right)} \quad (1)$$

Здесь  $E_{\text{стержня,||}}$  - модуль упругости стержня армирования, ранее найденный на уровне  $\sim 176 \text{ ГПа}$  [4];

$E_{\text{стержня,\perp}}$  - сумма модуля упругости углеродной матрицы (модуль упругости графита) и трансверсальный модуль упругости углеродного волокна. При гексагональной упаковке углеродных волокон в стержне объемная доля волокон составляет  $\sim 0,7$  и объемная доля углеродной матрицы -  $\sim 0,3$ . Учитывая, что модуль упругости графита составляет  $\sim 15 \text{ ГПа}$ , а трансверсальный модуль упругости волокна  $\sim 20 \text{ ГПа}$  получим  $E_{\text{стержня,\perp}} \sim 19 \text{ ГПа}$ ;

$\alpha_{\text{матрицы}}$  - коэффициент термического линейного расширения матрицы  $\sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$

$\alpha_{\text{стержня}}$  - коэффициент термического линейного расширения стержня, принимаемый равным коэффициенту термического линейного расширения углеродного волокна  $\sim 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ;

$\Delta T$  - разность температур;

$V_{\text{стержня}}$  - объемное содержание стержней в структуре материала. Из геометрии каркаса можно рассчитать, что для трехмерно армированного УУКМ  $V_{\text{стержня}} = 0,196$ , а для четырехмерно армированного УУКМ  $V_{\text{стержня}} = 0,129$ .

Подстановка исходных данных для материала, например, 4D-L армирования даёт результат  $\sim 570 \text{ МПа}$ . Этот уровень меньше, чем определяемая при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  прочность стержня при растяжении  $\sim 680 \text{ МПа}$  [4]. Кроме того, как известно при температуре до  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  прочность УУКМ повышается в 1,3...1,4 раза [5]. В тоже время

этот уровень достаточно велик для оказания влияния на термическое деформационное состояние в объёме композита.

Внутренние термически инициируемые напряжения в матрице и, соответственно, между структурными объектами могут составить

$$\sigma_{\text{в матрице}} \sim \frac{\left(\frac{V_{\text{стержней}}}{1-V_{\text{стержней}}}\right) E_{\text{матрицы}} E_{\text{стержня}} (\alpha_{\text{матрицы}} - \alpha_{\text{стержня}}) \Delta T}{E_{\text{матрицы}} + E_{\text{стержня}} \left(\frac{V_{\text{стержня}}}{1-V_{\text{стержня}}}\right)} \quad (2)$$

Подстановка исходных данных даёт результат ~ 150 МПа. Найденный уровень напряжений превышает уровни прочности углеродных матриц и уровни их адгезионного взаимодействия с структурными фрагментами. Поэтому томографическая картина исследования структуры в объёме материала, представленная на рисунке 2, показывают достаточно высокую интенсивность расслоений и разрывов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронов О.А., Костиков В.И., Лисовский С.А., и др./ Способ получения углеродного материала. Патент РФ № 1826468.
2. Антанович А.А., Воронов О.А., Давыдов В.А. и др./ Способ получения углеродного материала. Патент RU 2119469.
3. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. – М.: Химия, 1981. – 232 стр.
4. Антанович А.А., Колесников С.А. Расчетные оценки уровня прочности и показателей термопрочности углерод-углеродных композиционных материалов при изостатической технологии получения углеродных матриц. Известия РАН, Серия физическая, 2019, т. 83, № 10, с. 1331-1335.
5. Колесников С.А., Проценко А.К. Углеродные многомерно-армированные композиционные материалы – новый вид огнеупорных конструкционных материалов//Огнеупорные материалы. 2006. № 8. С. 37-42.

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕПЛОВЕ ПОВЕДЕНИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БАКЕЛИТОВОГО ЛАКА**

**Данилова-Третьяк С. М.<sup>+</sup>, Евсеева Л. Е., Николаева К. В., Лещенко В. Г.**

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,*

*ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь*

*<sup>+</sup> E-mail: dts@hmti.ac.by*

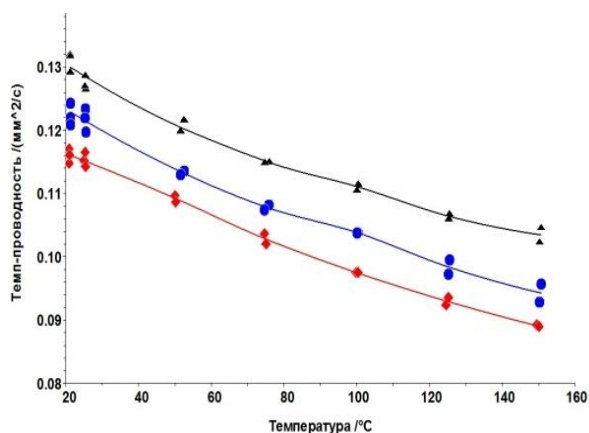
Для повышения теплопроводности и улучшения других свойств реактопласты, к которым относится бакелитовый лак, наполняют различными минеральными наполнителями, в частности, оксидами металлов, а в последнее время появился интерес к углеродным наноматериалам и карбиду кремния, как обладающим высокой теплопроводностью. Ультрадисперсные наполнители, в частности, углеродные нанотрубки, обычно добавляют в полимер в небольшой концентрации. При введении в матрицы часто наблюдается агломерация наполнителя, значительно понижающая полезный эффект от их применения. Изменение химического состава поверхностных слоев нанотрубок посредством функционализации способствует их более равномерному диспергированию, и, как следствие, значительному снижению требуемых расходных норм. Однако равномерное диспергирование МУНТ не всегда является необходимым условием проявления наилучших эффектов с позиций влияния на свойства композитов. Кислородсодержащие функциональные группы обуславливают электростатическое и химическое взаимодействие углеродных нанотрубок с полярными полимерными матрицами, благодаря чему может наблюдаться их равномерное распределение в объеме. Однако слишком высокая степень функционализации вызывает появление большого количества дефектов поверхностных слоев. В связи с этим для наполнения полимеров необходимо выбирать окисленные углеродные нанотрубки с оптимальной степенью функционализации.

Были изготовлены образцы материалов на основе бакелита ЛБС-1, наполненные многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) в концентрации 1 мас.%. МУНТ были получены CVD-методом в лаборатории дисперсных систем Института тепло- и массообмена НАН Беларуси. Используются немодифицированные и модифицированные в парах перекиси водорода МУНТ.

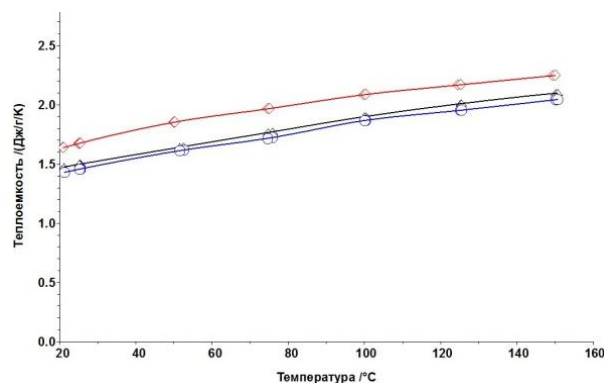
Исследовано влияние температуры процесса окисления углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода на тепловое поведение и теплофизические свойства полимерных композитов на основе бакелитового лака, наполненного углеродными нанотрубками в концентрации 1 мас.%. Модификация заключалась в окислении МУНТ в парах перекиси водорода в течение 12 часов при температурах 140 и 180 °С. Отмечено существенное влияние температуры окисления на энтальпию процесса и остаточную массу при разложении материала. При одинаково малой концентрации МУНТ влияние более высокой температуры окисления (180 °С) оказывается более сильным, чем окисление при 140 °С.

На рисунках 1, 2 представлены температурные зависимости теплофизических свойств полимерных композитов, наполненных модифицированными МУНТ. Удельная теплоемкость является характеристикой молекулярной подвижности полимера, которая, как правило, ограничивается при введении наполнителя. Однако в данном случае введение МУНТ, окисленных при температуре 140 °С, существенно повысило удельную теплоемкость, а значит и молекулярную подвижность полимерных цепей в отличие от МУНТ, окисленных при 180 °С. При этом коэффициент температуропроводности композита с МУНТ, окисленных при 140 °С, значительно ниже, чем у других образцов, что также согласуется с влиянием повышения молекулярной подвижности на теплоперенос.





▲ - БЛ+МУНТ (исходные); ◆ - БЛ+МУНТ (окисление при 140 °С 12 часов);  
● - БЛ+МУНТ (окисление при 180 °С 12 часов)  
Рисунок 1 – Температурные зависимости коэффициента теплопроводности ПКМ



▲ - БЛ+УНТ (исходные); ◆ - БЛ+УНТ (окисление при 140 °С 12 часов);  
○ - БЛ+УНТ (окисление при 180 °С 12 часов)  
Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной теплоемкости ПКМ

В результате, поскольку коэффициент теплопроводности твердых тел прямо пропорционален удельной теплоемкости и коэффициенту теплопроводности материала, коэффициент теплопроводности у всех материалов получается практически одинаковым (отклонение составляет не более 10%).

Степень функционализации образцов МУНТ, обработанных при 140 °С и при 180 °С, приблизительно одинакова и достаточно мала (3,3 ммоль/г). Из-за невысокой степени функционализации сильное взаимодействие МУНТ с молекулами полимерной матрицы невозможно, поэтому во всех исследованных случаях не удается достичь равномерного распределения наполнителя. Однако в данном случае именно структурирование полимерной матрицы с образованием в ней сетки из агломератов немодифицированных МУНТ приводит к повышению коэффициента теплопроводности.

При модифицировании МУНТ и при возрастании степени функционализации МУНТ происходит усиление их взаимодействия с полимером, но при этом снижается взаимодействие МУНТ друг с другом, поэтому части перколяционного контура оказываются изолированы друг от друга прослойками из нетеплопроводящего полимера, и дополнительное термическое сопротивление приводит к уменьшению теплопроводности композита. К аналогичному выводу пришли авторы [1] утверждая, что функционализация УНТ вызывает отрицательное влияние на теплоперенос в ПКМ.

Следовательно, для придания композиционным материалам свойств с повышенной теплопроводностью лучше выбирать исходные углеродные нанотрубки.

**Авторы выражают благодарность сотрудникам Института тепло- и массообмена НАН Беларуси Степкину М.О. и Кияшко М.В. за помощь в изготовлении образцов, доктору ф.-м. наук Рабиновичу О.С. и Циценко А.Н. за предоставленные МУНТ.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kuang Y, Huang B. Effects of covalent functionalization on the thermal transport in carbon nanotube/polymer composites: a multi-scale investigation. *Polymer*. 2015, - V.56, P.563–571.

## НАНОКОМПОЗИТЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ПТФЭ

Курявый В.Г.<sup>1</sup>, Зверев Г.А.<sup>1</sup>, Ткаченко И.А.<sup>1</sup>, Герасименко А.В.<sup>1</sup>,  
Слободюк А.Б.<sup>1</sup>, Устинов А.Ю.<sup>1</sup>, Павлов А.Д.<sup>1</sup>, Суховерхов С.В.<sup>1</sup>, Опра Д.П.<sup>1</sup>,  
Лукиянчук И.В.<sup>1</sup>, Бузник В.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, РФ

<sup>2</sup>ФГУП ВИАМ ГНЦ РФ, Москва, РФ

e-mail: kvg@ich.dvo.ru

Известно, что разнообразные способы синтеза в плазме веществ перспективны для получения нанодисперсных порошков, индивидуальных соединений и наноконпозитов, обладающих различными полезными свойствами и строением. В данной работе сообщается о синтезе наноконпозитов и нанопорошков в плазме импульсного высоковольтного разряда, инициированной между никелевыми и кобальтовыми электродами, происходящем при размещении в плазму фторопласта. Строение и состав полученных образцов изучены методами СЭМ, ТЕМ, ЭДС, РФА, ИК, КР, РЭС, ЯМР, ЭПР, СКВИД, масс-хроматографии, дериватографии, вольтамперометрии. Изучено изменение строения и состава образцов при прокаливании. Измерены некоторые магнитные, каталитические и электрохимические характеристики.

При использовании кобальтовых электродов получен наноконпозит (образец 1), содержащий по данным РФА, ЭСМ, РЭС нанокристаллы  $\text{CoF}_2$  размерами 15 – 100 нм (рис. 1а) и малые количества нанодисперсного ПТФЭ и углеродного и фторуглеродного вещества.

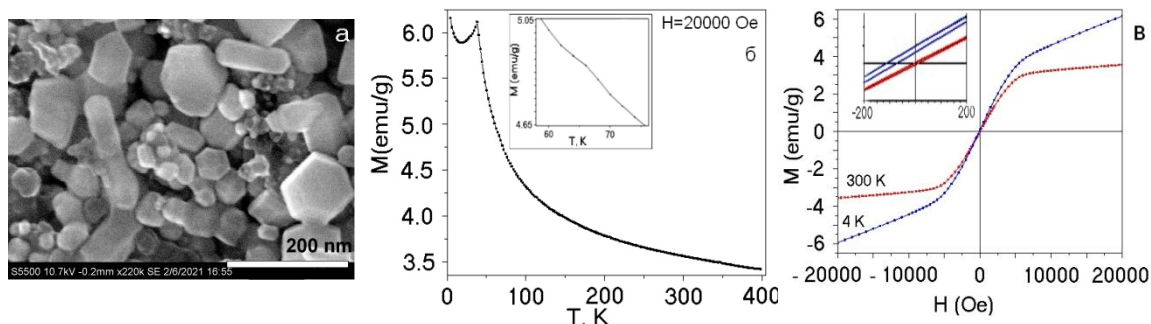


Рисунок 1 - СЭМ (а), температурная (б) и полевая (в) зависимости магнитной восприимчивости образца 1, полученного с использованием кобальтовых электродов

Данные СКВИД магнитометрии  $M(T)$  указывают на переход нанокристаллов  $\text{CoF}_2$  в АФМ фазу при  $T_N = 38$  К (рис. 1б). Из вида зависимости  $M(H)$  (рис. 1в) следует, что при  $T=4$  К в образце существует обменное смещающее АФМ/ФМ взаимодействие. Такое взаимодействие может происходить между АФМ ядром и ФМ оболочкой нанокристаллов. На кривой  $M(T)$  при  $T = 66$  К наблюдается небольшое ступенчатое изменение – рис. 1б. Реально предположить, что это изменение обусловлено переориентацией нескомпенсированных спинов на поверхности нанокристаллов, не сопровождающейся переходом ядра кристаллов в АФМ состояние.

После прокаливании образца 1 на воздухе при 973 К в течение 1 часа образуется нанодисперсный порошок (образец 2), содержащий нанокристаллы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 2 а). В образце 2 наблюдается фазовый переход в АФМ фазу при температуре Нееля равной 34 К, отличной от  $T_N=40$  К для макроскопических образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Так же как и в образце 1 проявляется, перед переходом в АФМ фазу, ступенька на  $M(T)$  (при 60 К) (рис. 2б) и при 4 К присутствует обменное взаимодействие вида АФМ/ФМ – рис. 2в. В образце 2 во всем интервале температур 300÷4 К имеет место температурный



гистерезис между FC и ZFC, который может быть объяснен, предположительно, существованием в этом диапазоне температур блокировки магнитного момента наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

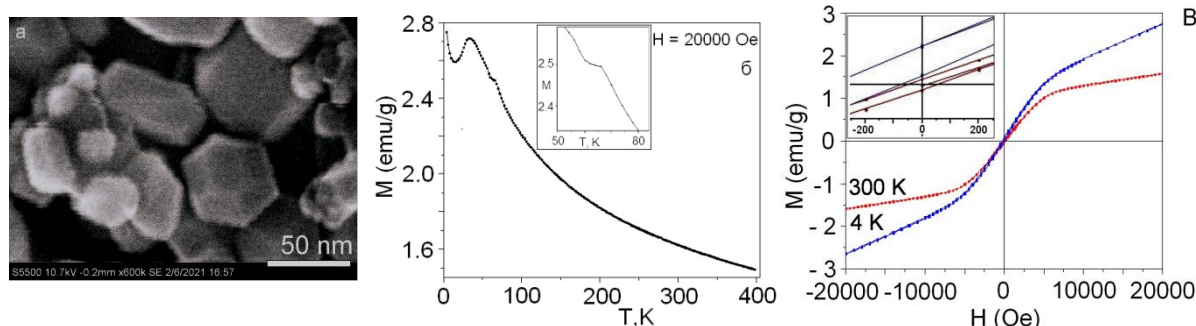


Рисунок 2 - СЭМ (а) и температурная (б) и полевая (в) зависимости магнитной восприимчивости образца 2, полученного прокаливанием образца 1 при 973 К.

Были исследованы ВАХ образца 2 (рис. 3а). Полученные результаты указывают на хорошие перспективы применения этого образца в качестве анодного материала для перезаряжаемых литиевых химических источников тока.

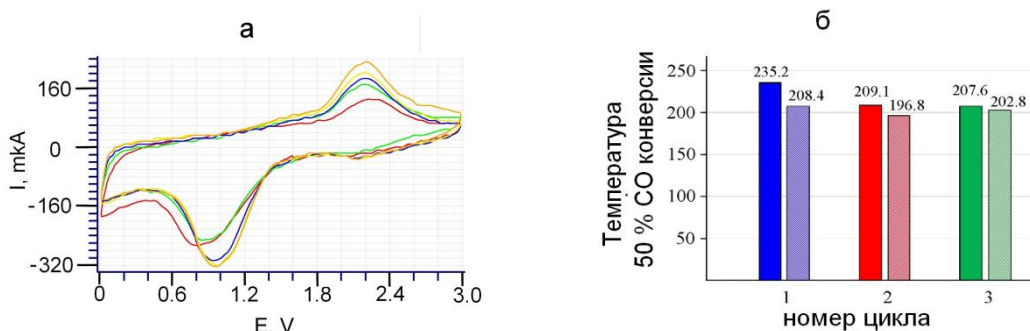


Рисунок 3 - Вольтамперные (а) и каталитически (б) характеристики образца 2.

Были исследованы каталитические свойства образца 2 (рис. 3 б). Получено значение температуры полуконверсии  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  равное  $202.8^\circ\text{C}$  (рис, 3 б), что является хорошим результатом для  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

При использовании никелевых электродов получен наноккомпозит (образец 3), содержащий наночастицы  $\text{NiF}_2$  размерами менее 5 нм, рассеянные в матрице из углеродного и фторуглеродного вещества (рис. 4а).

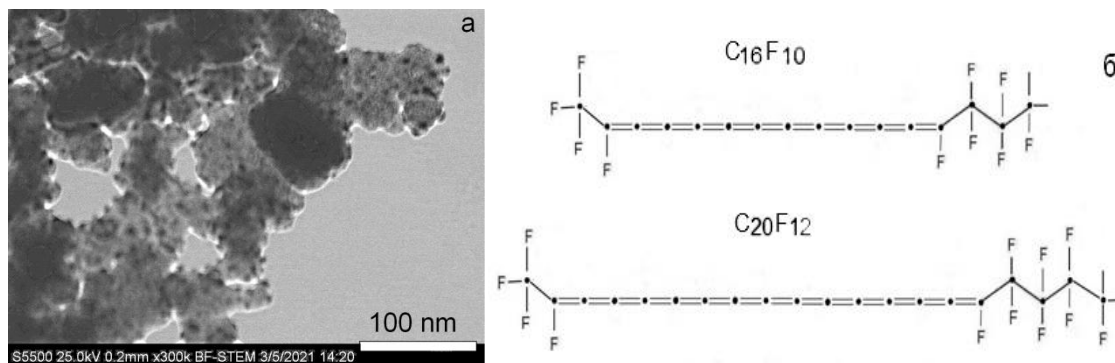


Рисунок 4 - СЭМ образца 3 (а) и возможное строение фрагментов молекул, входящих в его состав (б).

Углеродное вещество содержит наноразмерные разупорядоченные графитоподобные структуры. Фторуглеродная составляющая включает наноразмерный ПТФЭ и вещество, не являющееся ПТФЭ. Согласно данным

хроматомасспектрологии состав этого вещества может отвечать карбиновым цепочкам, ограниченным по краям фрагментами фторопластовых молекул (рис. 4б).

По данным СКВИД магнитометрии при понижении температуры магнитное состояние композита изменяется от преимущественно диамагнитного, с наличием малой ферромагнитной компоненты (при  $T = 300$  K), до антиферромагнитного с примесью ферромагнитного состояния (при  $T=4$  K) – рис. 5а. При  $T = 4$  K в образце имеет место обменное смещающее взаимодействие типа AFM / FM.

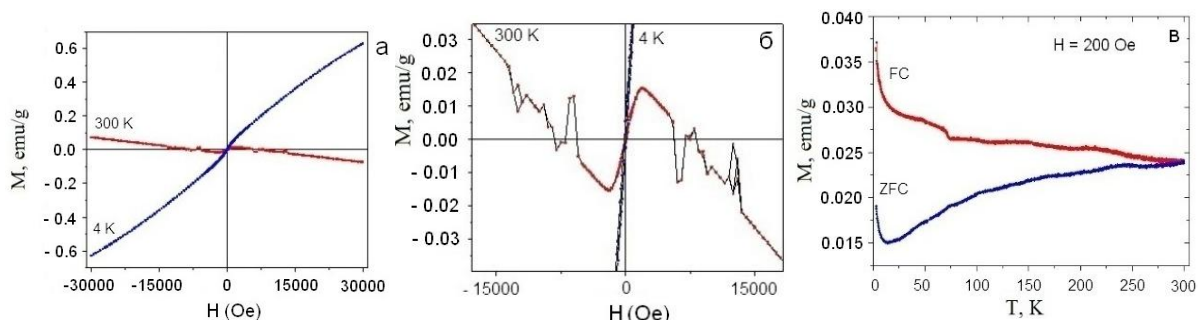


Рисунок 5 - Полевые (а, б) и температурная (в) зависимости магнитной восприимчивости образца 3, полученного с использованием никелевых электродов

При температуре 73.2 K, совпадающей с температурой Нееля ( $T_N$ ) для  $NiF_2$ , происходит ступенчатое изменение магнитной восприимчивости – рис. 5в. Температурные зависимости вида FC и ZFC магнитной проницаемости проявляют температурный гистерезис, присутствие которого можно объяснить наличием в образце 1 суперпарамагнитной фазы, либо фазы спинового стекла. На полевой зависимости  $M(H)$  при 300 K проявляются необычные скачкообразные изменения – рис. 5б. Происхождение этих изменений требует дополнительных исследований. Предположительно они могут быть обусловлены существованием среды Джозефсоновских контактов, либо вызваны переориентацией нескомпенсированных спинов, локализованных на краях нанографитовых областей.

После прокаливании образца 3 на воздухе при 973 K он преобразуется в нанокompозит (образец 4), составленный из наночастиц  $NiF_2$ , рассеянных в матрице из нанографита и малослойного нанографена. Известно, что образцы такого вида перспективны для изготовления суперконденсаторов.

После прокаливании на воздухе при 1173 K образец 3 преобразуется в вещество нанодисперсного оксида никеля.

После прокаливании образца 3 в атмосфере аргона при 1073 K образуется нанокompозит (образец 5), составленный из наночастиц Ni и углеродного вещества.

**Выводы.** Примененный метод синтеза позволяет получать нанокompозитные материалы, содержащие наночастицы фторидов металлов и нанодисперсное углерод-фторуглеродное вещество. Диапазон размеров наночастиц можно варьировать подбором условий эксперимента. Прокаливанием нанокompозитов на воздухе можно переводить наночастицы фторидов металлов в наночастицы оксидов, прокаливанием в атмосфере аргона в наночастицы металлов. Из ПТФЭ получены молекулярные фрагменты, существенно отличающиеся по строению от молекул ПТФЭ.

## ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ НАНОПРОВОДОМ Fe.

**Бутько В.Г., Гусев А.А., Хачатурова Т.А.**

ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина»,  
Донецк, gusev@dfti.donbass.com

В последнее время нанопровода (НП) переходных металлов привлекают повышенное внимание исследователей, поскольку их уникальные свойства предполагают широкое применение данных объектов во многих областях современных нанотехнологий: спинтронике, магнитной записи, высокочувствительных магнитных сенсорах [1]. Эти НП интенсивно изучаются лабораторными методами [2]. Из теоретических исследований отметим первопринципные расчеты свободных НП переходных металлов [3]. Чаще всего рассматриваются нанопровода переходных металлов находящиеся внутри углеродных нанотрубок (НТ) [4-5], которые защищают НП от внешних воздействий. Нужно заметить, что провести подобные расчеты корректно довольно сложно, поскольку в общем случае постоянные решетки вдоль оси трансляции углеродной НТ и НП металла несоизмеримы.

Простейший одномерный кристаллический НП построен на основе  $\alpha$ -фазы Fe (ОЦК структура). Т.е. объемноцентрированная элементарная ячейка Fe транслируется вдоль оси НП. Структуру из 5 атомов Fe в ячейке будем обозначать как Fe<sub>5</sub>. Выбор для данного исследования НП Fe, определяется тем, что железо является наиболее распространенным катализатором роста углеродных НТ.

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн PAW [6] – программный пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [7]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали нелокальное обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew-Burke-Ernzenhof [8]. В качестве псевдопотенциалов применяли стандартные псевдопотенциалы VASP

Постоянные решеток НТ соизмеримые с аналогичной величиной НП Fe<sub>5</sub> приведены в табл. 1. Различие между кратными постоянными решетки НТ и НП Fe<sub>5</sub>, показывает несоизмеримость  $Q$ . Её величина определяется по формуле:

$$Q = \frac{m \cdot C_{i\dot{o}}}{k \cdot C_{i\ddot{i}}} - 1$$

где  $C_{НТ}$  и  $C_{НП}$  постоянные решетки вдоль оси НТ, Å;  $m$  и  $k$  – количество элементарных ячеек, соответственно, углеродного НТ и НП Fe<sub>5</sub> в исследуемой структуре.

Таблица 1 - Типы углеродных НТ, постоянные решетки которых соизмеримы с постоянной решетки кристаллического НП Fe<sub>5</sub>.

Индексы НТ	$C_{НТ}$	$m$	$mC_{НТ}$	$C_{НП}$	$k$	$kC_{НП}$	$Q, \%$
(n,0)	4.26	3	12.78	2.64	5	13.2	-3.18
(3n,2n)	18.5690	1	18.5690	2.64	7	18.48	0.48
(4n,n)	6.5073	2	13.0146	2.64	5	13.2	-1.40
(5n,2n)	8.8679	2	17.7358	2.64	7	18.48	-4.03
(7n,n)	10.7208	1	10.7208	2.64	4	10.56	1.52

Заметим, чем  $Q$  по модулю меньше, тем точнее совпадают постоянные соответствующих решеток. В табл. 1 приведены структуры с  $Q < 5\%$ . На рис. 1 представлена инкапсулированная НП Fe<sub>5</sub> НТ типа «зигзаг» с хиральными индексами (13,0).



Рисунок 1 - Элементарная ячейка инкапсулированной НТ Fe<sub>5</sub> НТ Fe<sub>25</sub>@(13,0)<sub>3</sub>.

Энергия связи НТ и НП железа  $E_b$  рассчитывается по формуле:

$$E_b = \frac{E^{NT+Fe} - E^{NT}}{N_{Fe}} - E^{Fe},$$

где  $E^{NT+Fe}$  – энергия ферромагнитного состояния НТ, инкапсулированной НП Fe;  $E^{NT}$  – энергия свободной НТ;  $N_{Fe}$  – количество атомов Fe, приходящееся на одну элементарную ячейку;  $E^{Fe}$  – энергия свободного ферромагнитного НП Fe, приходящаяся на один его атом.

В табл. 2 представлены результаты неэмпирических расчетов хиральных и типа «зигзаг» НТ, инкапсулированных НП Fe<sub>5</sub>.

В зависимости от радиуса НТ результаты ( магнитные моменты, энергии связи) кардинально изменяются. С его ростом полные магнитные моменты  $M$  инкапсулированных НТ увеличиваются и становятся близкими к значениям полного магнитного момента  $M_0$  в свободном НП Fe<sub>5</sub> (последняя строка в табл. 2). Все, кроме одного, изученные состояний являются связанными, иными словами – энергетически выгодными, а самой стабильной оказывается структура Fe<sub>25</sub>@(11,0)<sub>3</sub>.

Таблица 2 - Структурные, электронные и магнитные характеристики НТ инкапсулированных кристаллическим НП Fe<sub>5</sub>

Структура	$N$	$R$	$M$	$M/M_0$	$E_b$
Fe <sub>25</sub> @(9,0) <sub>3</sub>	108	3.74	24.63	0.33	-0.084
Fe <sub>25</sub> @(10,0) <sub>3</sub>	120	4.04	57.6	0.78	-0.192
Fe <sub>25</sub> @(11,0) <sub>3</sub>	132	4.47	65.0	0.88	-0.200
Fe <sub>25</sub> @(12,0) <sub>3</sub>	144	4.83	69.8	0.95	-0,194
Fe <sub>25</sub> @(13,0) <sub>3</sub>	156	5.24	71.1	0.97	-0,031
Fe <sub>25</sub> @(14,0) <sub>3</sub>	168	5.61	73.5	1.00	-0,024
Fe <sub>25</sub> @(15,0) <sub>3</sub>	180	6.03	74.3	1.01	-0,019
Fe <sub>25</sub> @(8,2) <sub>2</sub>	112	3.78	26.0	0.34	0.006
Fe <sub>25</sub> @(12,3) <sub>2</sub>	168	5.44	73.8	1.00	-0.015
Fe <sub>25</sub> @(16,4) <sub>2</sub>	224	7.32	73.6	1.00	-0.004
Fe <sub>20</sub> @(14,2)	152	6.05	58.8	1.00	-0,026
Fe <sub>5</sub>	5		14.7	1.00	

Примечание:  $N$  — количество атомов углерода в элементарной ячейке НТ;  $R$  – средний радиус НТ, инкапсулированной НП Fe<sub>5</sub>, Å;  $M$ ,  $M_0$  – в единицах  $\mu_B$ .

На рис. 2 приведена зависимость энергии связи  $E_b$  от радиуса  $R$  для всех типов инкапсулированных НТ. При всем различии результатов можно отметить некоторые общие тенденции. При  $R < 3.8$  Å энергия связи отрицательная, но небольшая, или даже положительная. Инкапсулированные НТ очень узкие, и имеет место сильная  $sd$ - и  $pd$ -гибридизация электронов НТ и НП Fe. Если величина  $R$  находится в диапазоне 4.0 - 4.9 Å, состояние инкапсулированной НТ сильно связанное,  $s,p$ -гибридизация электронов С с  $d$  электронами Fe менее выражена.. Наконец, когда  $R > 5.2$  Å, небольшая (несколько сотых электронвольт) энергия связи инкапсулированных НТ с увеличением радиуса постепенно уменьшается и стремится к нулю, поскольку взаимодействие между НТ и кристаллическим НП Fe в таком случае становится незначительным. При этом полный магнитные момент инкапсулированной НТ становится равным аналогичной величине в свободном НП Fe.

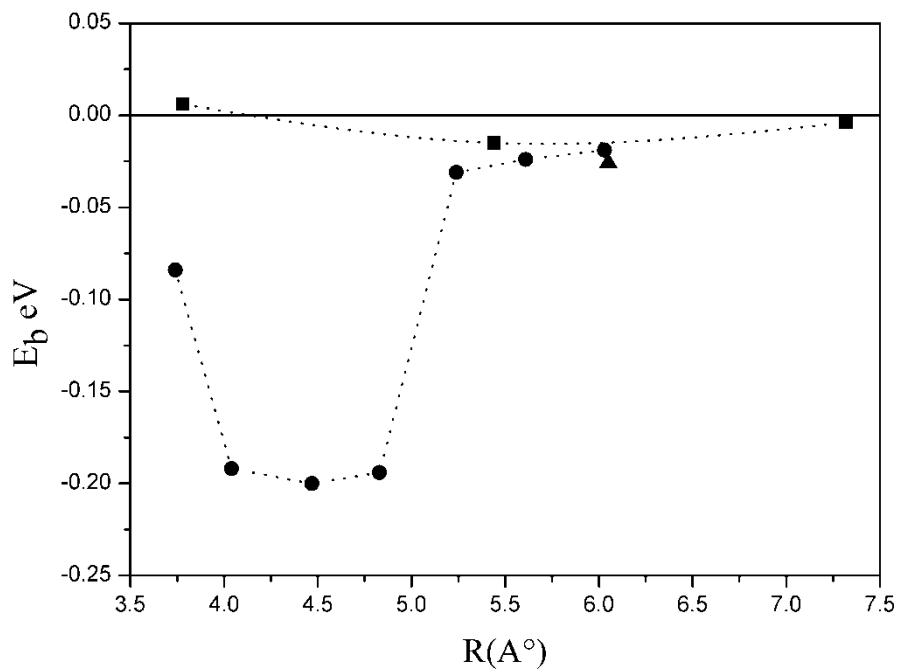


Рисунок 2 - Зависимость энергии связи  $E_b$  от радиуса  $R$  для всех инкапсулированных НТ:

■ -  $Fe_{25}@ (n,0)_3$ ; ● -  $Fe_{25}@ (4n,n)_2$ ; ▲ -  $Fe_{20}@ (14,2)$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Н. Дьячков, Электронные свойства и применение нанотрубок – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, (2011).
2. S. Karmakar, S.M. Sharma, P.V. Teredesai, A.K. Sood, Phys. Rev. B 69, 165414 (2010).
3. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю. Г. Пашкевич, ФНТ 38, 1433 (2012).
4. Y. R. Jang and J.I. Lee, Phys. stat. sol.(b) 244, 4407(2007).
5. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю. Г. Пашкевич, ФНТ 40, 699 (2014).
6. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B, 59, 1758 (1999).
7. G. Kresse, and Hafner, Phys. Rev. B, 48, 13115 (1993).
8. J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

## ПРИМЕНЕНИЕ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

Червинский Д.А., Шелест В.В.

ГУ Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина  
chervin@dfiti.donbass.com

Формализм внешних дифференциальных форм имеет широкий спектр приложений [1-13] как в физике, так и в математике. С одной стороны, многие задачи традиционно решаются при помощи якобианов. С другой стороны, имеется альтернативный метод, заключающийся в применении методологии внешних дифференциальных форм. Такой метод с математической и физической точки зрения является, по мнению авторов, а также [1-5], более правильным.

Рассмотрим так называемое калибровочное соотношение

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S \quad (1)$$

получаемое из внешних дифференциалов термодинамических потенциалов, являющихся 1-формами, путем их повторного дифференцирования [6-9]. В математическом смысле выражение (1) отражает факт равенства единице якобиана перехода от одних переменных к другим. Чтобы доказать это, рассмотрим, например, развернутые внешние дифференциалы 0-форм  $P = P(T, S)$  и  $V = V(T, S)$ :  
 $\tilde{d}P = (\partial P / \partial T)_S \tilde{d}T + (\partial P / \partial S)_T \tilde{d}S$ ,  $\tilde{d}V = (\partial V / \partial T)_S \tilde{d}T + (\partial V / \partial S)_T \tilde{d}S$ .

Подставив их в левую часть выражения (1), будем иметь:

$$\left\{ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \tilde{d}T + \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \tilde{d}S \right\} \wedge \left\{ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \tilde{d}T + \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \tilde{d}S \right\} = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$$

Выполнив внешнее умножение этих 1-форм и произведя некоторые алгебраические действия с учетом правил исчисления внешних дифференциальных форм [1-9], приходим к следующему равенству:

$$\left\{ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_T - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \right\} \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$$

Сокращая левую и правую части последнего равенства на 2-форму  $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$ , приходим к выводу, что

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1 \quad (2)$$

Исходя из равенства (1), выражение (2) может быть представлено и в виде

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = 1 \quad (3)$$

По сути, соотношение (3) представляет собой другую форму якобиана, могущую быть использованной в расчетах наравне с традиционной [11, 12].

Уравнение (1), а также альтернативное ему (3) могут быть с успехом использовано для доказательства термодинамических связей [11, 12]. В частности,

$$\begin{aligned}
 \tilde{d}P \wedge \tilde{d}S &= \left\{ \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \tilde{d}S + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \tilde{d}V \right\} \wedge \tilde{d}S = 0 + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \tilde{d}V \wedge \tilde{d}S = \\
 &= \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \tilde{d}V \wedge \left\{ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \tilde{d}V + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \tilde{d}P \right\} = 0 + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \tilde{d}V \wedge \tilde{d}P = \\
 &= \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \left\{ \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \tilde{d}S + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \tilde{d}P \right\} \wedge \tilde{d}P = \\
 &= \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \tilde{d}S \wedge \tilde{d}P + 0 = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \tilde{d}P \wedge \tilde{d}S.
 \end{aligned}$$

Из этого равенства автоматически следует тождество

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = -1.$$

Используя предложенную авторами альтернативную методику [11,12], можно получить нетрадиционные выражения для изохорической и изобарической теплоемкостей:

$$\begin{aligned}
 C_V &= T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} = \\
 &= T \left( - \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = -T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \\
 &= -T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = -T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,S)} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)} = \\
 &= T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P
 \end{aligned}$$

В терминах термодинамических коэффициентов данное равенство запишется как

$$C_V = -TVK_T \alpha_S \alpha_P.$$

По аналогии рассчитаем изобарическую теплоемкость:

$$\begin{aligned}
 C_P(T,P) &= \frac{\tilde{\delta}Q \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \\
 &= T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = T \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\
 &= T \frac{\partial(P,S)}{\partial(T,S)} \cdot \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = TVP \beta_S \alpha_P
 \end{aligned}$$

Другой способ вычисления теплоемкости

$$\begin{aligned}
 C_p &= T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\
 &= T \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} = T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\
 &= T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} = T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P} = \\
 &= T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \cdot 1 \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -TV \alpha_p \alpha_s K_s.
 \end{aligned}$$

Работа использует фундаментальные принципы исчисления внешних дифференциальных форм. В ней продемонстрированы эффективность и методологическая целесообразность применения данного математического аппарата в физике.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.Картан Дифференциальное исчисление. Дифференциальные формы. М.: Мир, 1971.
2. Б.Шутц Геометрические методы математической физики. М.: Мир, 1984.
3. Л.Сантало Интегральная геометрия и геометрические вероятности. М.: Наука, 1983.
4. С.Стернберг Лекции по дифференциальной геометрии. М.: Мир, 1970.
5. В.А.Ильин, Э.Г.Позняк. Основы математического анализа. Часть 2. М.: Наука, 1971.
6. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский. ФТВД, 27, №4, с.5 (2017).
7. В.В. Шелест, Д.А. Червинский. ФТВД, 28, №4, с.83 (2018).
8. В.В.Шелест, Д.А.Червинский. ФТВД, 29, №1, с.5 (2019).
9. В.В.Шелест, Д.А.Червинский. ФТВД, 29, №3, с.47 (2019).
10. В.В.Шелест, А.В.Христов. ФТВД, 29, №4, с.73 (2019).
11. В.В.Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД, 30, №3, с.33, (2020).
12. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД, 30, №4, с.18 (2020).



## МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ГРАННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ВЫСОКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Лебединский Ю.А., Брановицкий А.М., Дементьев В.А.

*Институт технологии металлов НАН Беларуси,  
г.Могилев, Беларусь, info@itm.by*

### Введение

При кристаллизации большинства неметаллов, например, кремния, и минералов атом или их группа могут присоединиться только к растущему на границе кристалла слою, заняв «ступеньку» между растущим слоем и предыдущим. При таком характере роста получаемые кристаллы имеют четко выраженные грани, что и обусловило их название «*faceted crystals*» - гранные кристаллы, в отличие от *unfaceted* кристаллов металлов [1-3].

Рост гранных кристаллов моделируются с помощью высокого показателя анизотропии поверхностного натяжения на границе кристалл-расплав. Если для металлов характерными значениями анизотропии являются 2-3%, то, например, для кристаллов кремния с кубической решеткой это значение равно 17% [4].

Рост кристаллов методом фазового поля моделируется с учетом коррекции поведения функции анизотропии. При этом оказывается, что такой кристалл не имеет поверхностей с нормалью в определенных направлениях. Как правило, грани таких кристаллов ориентированы только в нескольких направлениях относительно главных осей кристалла, отвечающих за минимальную поверхностную энергию кристалл-расплав.

В отличие от металлических кристаллов, для многих гранных кристаллов характерно изменение параметров кристаллизации при изменении переохлаждения. Например, появление новых направлений роста или удаление части имеющихся [1]. Значительные изменения формы и степени анизотропии поверхностной энергии при различных переохлаждениях приводят к многообразию форм таких кристаллов. Достаточно упомянуть многообразие морфологии кристаллов кремния в эвтектических силуминах [1].

Данная работа посвящена моделированию изменения морфологии кристаллов при изменении переохлаждения методом фазового поля в двумерной постановке. При этом симметрия функции анизотропии может меняться с четырехугольной на шестиугольную (или наоборот) или на 8-угольную. Также проделаны расчеты для случая роста кристаллов с различной степенью анизотропии в условиях перемешивания.

### Особенности морфологии для гранных кристаллов

В работе создана численная реализация метода фазового поля для гранных кристаллов на основе работ [2, 3]. На ее основе сделан ряд расчетов роста кристаллов кремния для моделирования особенностей их морфологии.

Был сделан расчет роста кристалла кремния с учетом потока тепла через зону роста. Такая ситуация теплообмена близка к быстрому затвердеванию зоны при интенсивном охлаждении, при этом тепловыделение за счет роста самого дендрита не играет существенной роли.

Для большой анизотропии ветви кристалла не изгибаются в сторону области с меньшей температурой. Изгиб был характерен при росте металлических кристаллов с малой анизотропией, где тепловой градиент и анизотропия конкурируют друг с другом при выборе направления роста ветвей.

Синусоидальное возмущение на боках первичных ветвей, характерное для металлических кристаллов сменяется на «пилообразное».

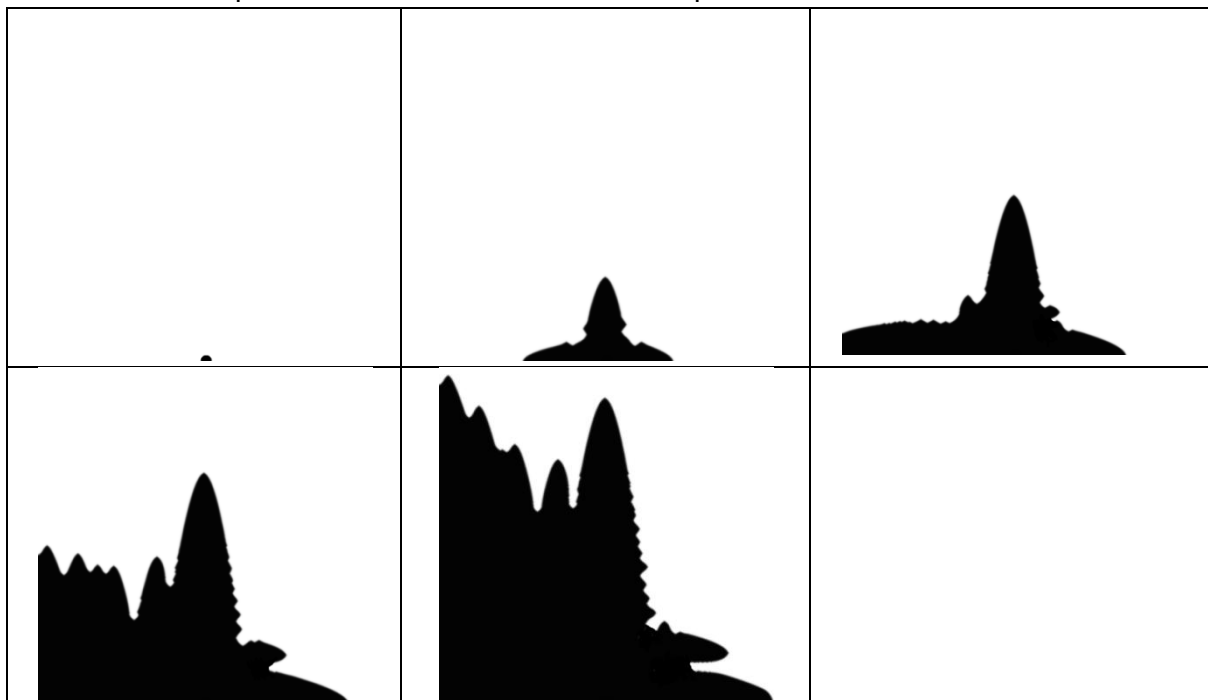


Рисунок 1 – Эволюция кристалла при росте в условиях сильного охлаждения. Температурный градиент направлен слева направо

Далее расчеты выполнялись для случая роста первичных кристаллов из бинарного сплава, то есть скорость роста определялась локальной скоростью удаления второго компонента (примеси) из зоны вблизи границы твердой фазы.

Моделировалось изменение углового распределения анизотропии с изменением переохлаждения от времени. Начальное распределение с шестиугольной симметрией (относительно поворота на 60 градусов) с уменьшением переохлаждения со временем заменяется на 4-угольную симметрию. Заметна переориентация направления роста ветвей и появление новых (рис. 2).

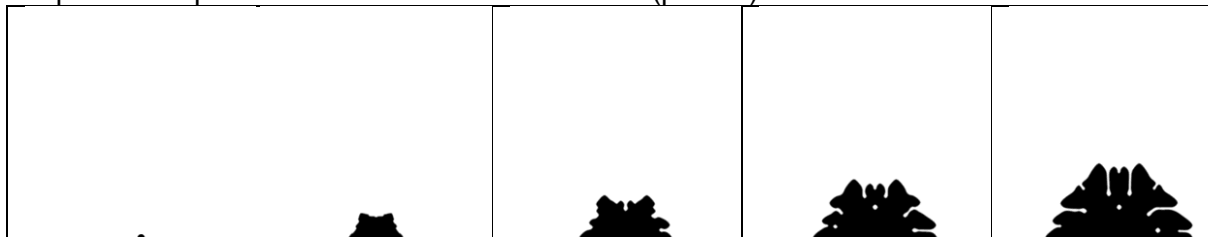


Рисунок 2 – Половина растущего кристалла с изменением во времени степени переохлаждения и симметрии функции анизотропии поверхностного натяжения. Начальная гексагональная симметрия сменяется на 4-угольную.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R.E. Napolitano, H. Meco, and C. Jung, Faceted Solidification Morphologies in Low-Growth-Rate Al-Si Eutectics // JOM, Vol. 56, 2004, p. 16-21.
2. J. J. Eggleston, G. McFadden, P. W. Voorhees 2001 A phase-field model for highly anisotropic interfacial energy // Physica D 150, 2001, P. 91–103.
3. Z. Chen, Z. Wang X. Gu, Y. Chen, L. Hao, Jos de Wit, K. Jin. Phase-field crystal simulation facet and branch crystal growth // Applied Physics A (2018) 124:385, <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1800-5>.
4. H. Kasajima, E. Nagano, T. Suzuki, S. Kim, W. Kim Phase-field modeling for facet dendrite growth of silicon // Science and Technology of Advanced Materials – 2003. – No. 4. P.553–557.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАЦИОНАЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЧУГУНОВ ПОСЛЕ СТРУЙНО-ВОЗДУШНОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ЗАКАЛКИ

Ковалько М.С., Волочко А.Т.

ГНУ «ФТИ НАН Беларуси»

kovalko.m@mail.ru

Одним из наиболее актуальных направлений для повышения комплекса механических свойств отливок из высокопрочных чугунов является оптимизация существующих и создание новых процессов термической обработки. Разработка новых или правильный выбор режимов существующих способов термообработки чугунов в первую очередь зависит от его состава и типа исходной структуры [1]. Химический состав различных чугунов является важнейшим фактором в принципах формирования их микроструктуры. В высокопрочных чугунах, как правило, различные химические элементы определяют тип и морфологию металлической матрицы, в том числе и после изотермической закалки [2,3].

Практически все химические элементы в большей или меньшей степени повышают устойчивость переохлажденного аустенита или время его минимального инкубационного периода, позволяя при этом использовать более управляемые способы закалки. Для оценки эффективности использования комплексного легирования и микролегирования применительно к изотермически закаливаемым высокопрочным чугунам были получены экспериментальные образцы различных составов со следующим диапазоном концентраций элементов: 0,5-1,2 % Cu, 0,2-0,3 % Mo и 0,01-0,02% B. По данным проведенных ранее исследований [4] этот комплекс элементов позволяет повышать устойчивость переохлажденного аустенита к распаду до 2-х раз в сравнении с нелегированными чугунами. Итоговый полученный состав чугунных образцов представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав экспериментальных образцов

№ состава	Массовая доля, %								
	C*	Si	Mn	S	P	Mg	Cu	Mo	B
1	3,45	3,30	0,21	0,009	0,031	0,050	-	-	-
2	3,58	3,33	0,20	0,010	0,021	0,049	0,7	-	-
3	3,67	3,41	0,20	0,008	0,020	0,048	0,5	-	0,020
4	3,55	3,38	0,18	0,009	0,020	0,050	0,5	0,25	0,015
5	3,49	3,37	0,19	0,009	0,021	0,050	0,8	0,20	0,017
6	3,51	3,35	0,18	0,008	0,022	0,052	1,0	0,20	0,018
7	3,48	3,36	0,18	0,010	0,025	0,051	1,2	0,20	0,020

\*C<sub>эк</sub>= 4,47%

Содержание Si свыше 3,4 % поддерживалось с целью получения ферритной металлической матрицы в чугуне, так как известно [5], что положительное влияние B на прокаливаемость возможно только при его растворимости в  $\alpha$ -Fe. К тому же, в чугуне содержится значительное количество Cu, которая является перлитизирующим элементом в высокопрочных чугунах [6].

Дальнейшая термическая обработка образцов проводилась двумя способами:

- 1) нагрев и выдержка при 910°C в течение 40 минут, охлаждение в селитровой ванне до 350°C с выдержкой при постоянной температуре в течение 30 минут;
- 2) нагрев и выдержка при 910°C в течение 40 минут, принудительное струйное охлаждение сжатым воздухом (0,6 МПа) до 350°C с дальнейшей выдержкой в муфельной печи при постоянной температуре в течение 30 минут.

В таблице 2 представлены результаты исследований механических свойств чугунов после изотермической закалки.

Таблица 3 – Зависимость механических свойства экспериментальных чугунных образцов от способа изотермической закалики

№ состава	Способ изотермической закалики	Механические свойства		
		$\sigma_e$ , МПа	$\delta$ , %	Твердость, НВ
1	Охлаждение в расплав соли	840	7	310
	Струйно-воздушное охлаждение	687	11	272
2	Охлаждение в расплав соли	910	6	335
	Струйно-воздушное охлаждение	780	9	305
3	Охлаждение в расплав соли	992	3	344
	Струйно-воздушное охлаждение	945	3	330
4	Охлаждение в расплав соли	990	5	343
	Струйно-воздушное охлаждение	960	5	336
5	Охлаждение в расплав соли	995	4	342
	Струйно-воздушное охлаждение	958	5	336
6	Охлаждение в расплав соли	1080	2	356
	Струйно-воздушное охлаждение	980	4	350
7	Охлаждение в расплав соли	1162	1	372
	Струйно-воздушное охлаждение	1010	3	353

Полученные данные указывают на значительный рост прокаливаемости и закаливаемости чугуна при легировании комплексами на основе Cu-Mo-B. Воздушное охлаждение при закалке нелегированного чугуна не позволяет получить в матрице игольчатых аусферритных структур (состав №1), что отображается на приведенных ниже микроструктурах (рисунок 1).

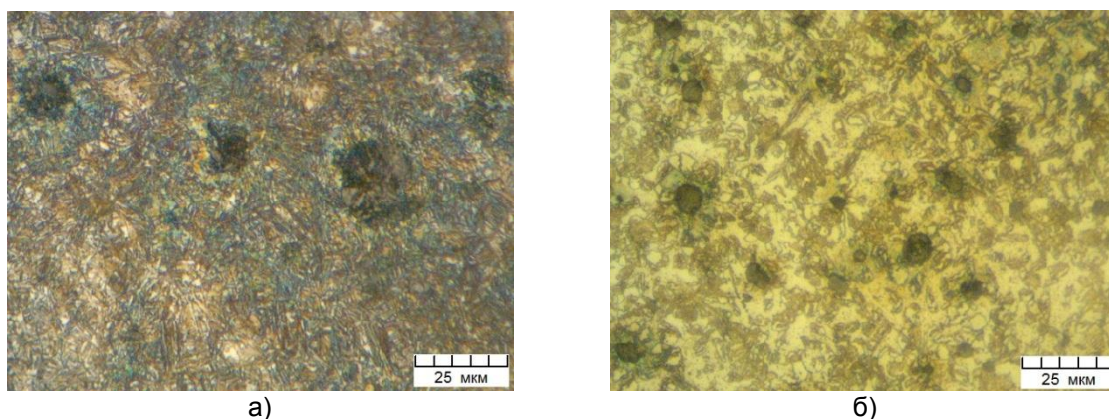


Рисунок 1 – Микроструктура нелегированного чугуна (состав №1) после изотермической закалики в соляной ванне (а) и после воздушного закалочного охлаждения (б), x1000

Увеличение же минимального инкубационного периода чугуна позволяет проводить охлаждение при закалке и с использованием принудительного воздушного охлаждения, что подтверждается полученным уровнем свойств в этих чугунах (составы № 2-7). В этом случае, постепенное повышение содержания меди приводит к значительному повышению устойчивости переохлажденного аустенита в чугуне. Из проведенных исследований аусферритной металлической матрицы на сканирующем электронном микроскопе (рисунок 2) установлено, что концентрация меди остается почти одинаковой как в  $\alpha$ -Fe (игольчатом феррите), так и в  $\gamma$ -Fe (остаточном аустените).

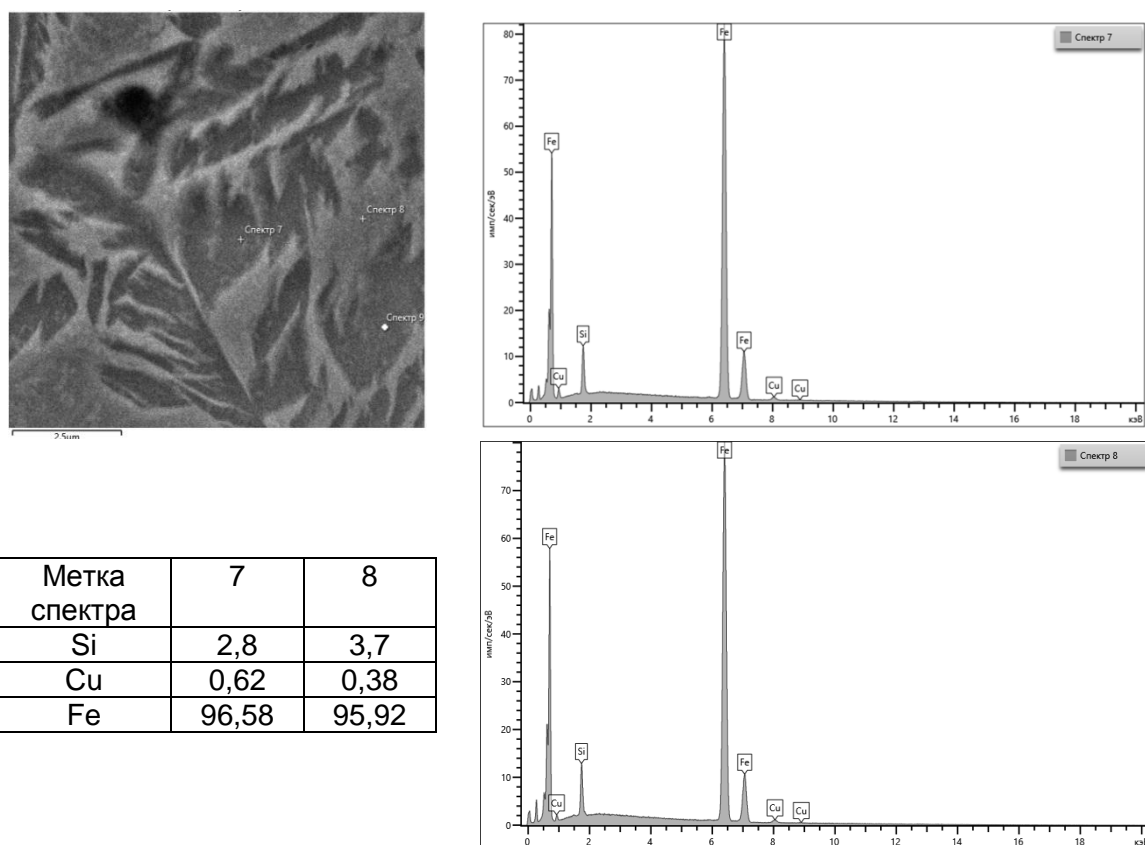


Рисунок 2 – СЭМ-изображение аусферритной матрицы чугуна состава № 2 с точечным спектральным анализом в различных участках структуры: спектр 7 – остаточный аустенит; спектр 8 – игольчатый феррит

Микродобавки бора позволяют уменьшать одновременное содержание меди (состав № 2 и 3), что отражается в увеличении прочностных свойств чугуна с добавками 0,5% Cu-0,02% В в сравнении с чугуном, содержащим только 0,7% Cu. Однако добавки бора приводят к некоторому падению пластичности чугуна (~3%), что видно из свойств сплава №3. Добавки молибдена позволяют несколько повысить процентное удлинение при растяжении (до 4-5%), сохраняя при этом высокий уровень прочности.

Дальнейшее повышение концентрации меди (0,5-0,8 %) не приводит к особым изменениям структуры и свойств после закалки. Содержание меди в районе 1,2% повышает прочностные свойства ( $\sigma_b=1162$  МПа, 372 НВ) при закалке в соляную ванну. При этом значительно снижается пластичность (до 1%). Структура в этом случае состоит из мелкодисперсного аусферрита (рисунок 3а). Использование струйно-воздушного закалочного охлаждения приводит к формированию более разветвленных игл феррита (рисунок 3б), сохраняя при этом удовлетворительную прочность и некоторую пластичность (состав №7).

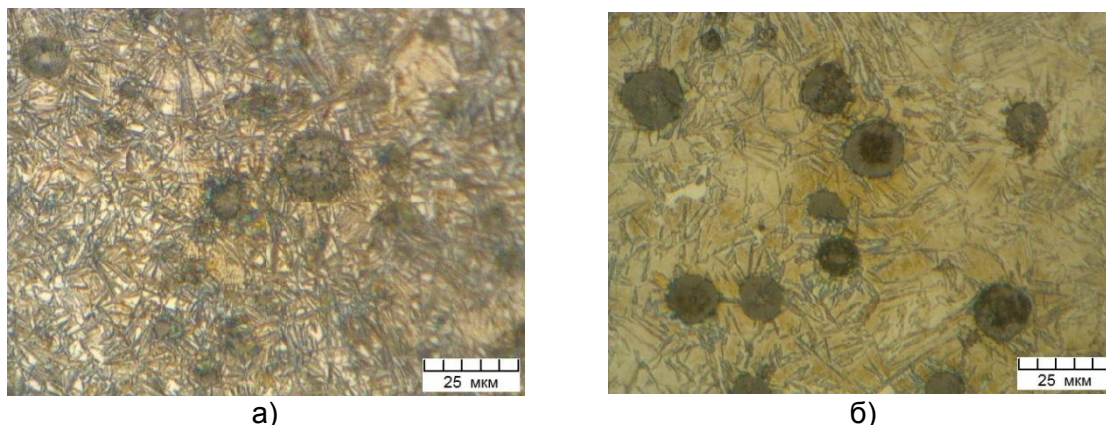


Рисунок 3 – Микроструктура чугуна с добавками Cu-Mo-B (состав №7) после изотермической закалки в соляной ванне (а) и после воздушного закалочного охлаждения (б), x1000

В целом можно отметить, что химический состав используемых высокопрочных чугунов для получения конкретных отливок зависит в первую очередь от их условий работы. Результаты проведенных исследований показывают возможность получения широкого диапазона свойств в чугунах за счет изменения их химического состава, структуры металлической матрицы и режимов изотермической закалки. Полученные данные указывают на значительное повышение минимальной устойчивости аустенита при различных концентрациях Cu, Mo и B. Использование микродобавок бора в этих случаях позволяет заменять более дорогие легирующие элементы, а также уменьшать концентрацию основных легирующих добавок в чугуне при сохранении высокого уровня прокаливаемости. Это в свою очередь открывает возможности для разработки и использования новых способов закалочного охлаждения при термообработке, отличающихся своей экологичностью и управляемостью. Разработанные сплавы после изотермической закалки имеют высокий предел прочности (до 1100 МПа) при сохранении удовлетворительного уровня пластичности (1-10%) и могут найти самое широкое применение при изготовлении различных изделий в машиностроении и других отраслях промышленности.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Влияние термической обработки на структуру и свойства экономнолегированного высокопрочного чугуна / А. Н. Крутилин [и др.] // Литье и металлургия. – 2008. – №1 (45). – С. 102–108.
2. A. Kowalski, Effect of heat treatment parameters on the formation of ADI microstructure with additions of Ni, Cu, Mo. Academic research paper on «Materials engineering» (2015).
3. Чугун: Справ. Изд. / Под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. - М.: Металлургия, 1991. - 576 с.
4. Ковалько М.С., Волочко А.Т., Зизико А.В. Влияние содержания меди и бора на структуру, механические свойства и устойчивость переохлажденного аустенита изотермически закаленных высокопрочных чугунов / Актуальные проблемы прочности: материалы международной научной конференции, Витебск, 25–29 мая 2020 года / под ред. В.В. Рубаника. 2020. – С. 203–206.
5. Винаров С.М. Бор, кальций, ниобий и цирконий в чугуне и стали // Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 459 с. – Пер. с англ.
6. Бобро, Ю.Г. Высокомедистые чугуны с шаровидным графитом / Ю.Г. Бобро, Н.В. Дмитриюк, Д.А. Гусачук // Литейное производство. – 1997. – № 7. – С. 9–11.



## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НОВЫХ МАГНИТНЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ $\text{MnBi}_{14}\text{Te}_{22}$

Абдуллаев Н.А.<sup>1,2\*</sup>, Алигулиева Х.В.<sup>1,3</sup>, Зверев В.Н.<sup>4</sup>, Алиев З.С.<sup>1,5</sup>,  
Амирасланов И.Р.<sup>1,2</sup>, Бабанлы М.Б.<sup>2,6</sup>, Мамедов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

<sup>3</sup> Сумгаитский государственный университет, Сумгаит, Азербайджан

<sup>4</sup> Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка Моск. обл., Россия

<sup>5</sup> Азербайджанский госуд. университет нефти и промыш., Баку, Азербайджан

<sup>6</sup> Институт катализа и неорг. химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

\*e-mail: abnadir@mail.ru

### Введение

Магнитные топологические изоляторы, в отличие от немагнитных аналогов, могут иметь щель в конусе Дирака, что делает возможным наблюдение ряда уникальных физических явлений, таких как квантованный аномальный эффект Холла (QAH), магнитоэлектрический эффект, аксионная электродинамика, майорановские фермионы и др. [1–5]. Магнитные топологические изоляторы востребованы и в новой области современной электроники — спинтронике, в основном в средствах переноса, записи и хранения информации. Как топологическим изоляторам, для этих соединений характерен бездиссипативный перенос заряда по поверхностным состояниям.

В работе [6] нами было доложено о существовании серии новых магнитных топологических изоляторов  $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  ( $n \geq 0$ ), образующих гомологический ряд, отличающихся друг от друга по составу на определённое число повторяющихся структурных единиц, а именно  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Слоистое соединение  $\text{MnBi}_{14}\text{Te}_{22}$  состоит из чередующихся одного семислойника  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  (septuple) в последовательности атомов  $\text{Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te}$  и шести пятислойников  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (quintuple)  $\text{Te-Bi-Te-Bi-Te}$ . Данные всесторонних исследований магнитных топологических изоляторов состава  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  приведены нами в работе [7], а  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$  в работе [8]. В настоящей работе сообщается о получении и исследовании электрических и гальваномагнитных свойств новых магнитных топологических изоляторов состава  $\text{MnBi}_{14}\text{Te}_{22}$ .

### Экспериментальная часть

Технология получения и характеристика слоистых магнитных топологических изоляторов семейства  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  подробно описана нами в работе [6]. Рентгеновская дифрактограмма образца небольших размеров, сколотого из общего слитка, показана на рисунке 1 с определённым параметром решётки в направлении оси с равным примерно  $74.56 \text{ \AA}$ .

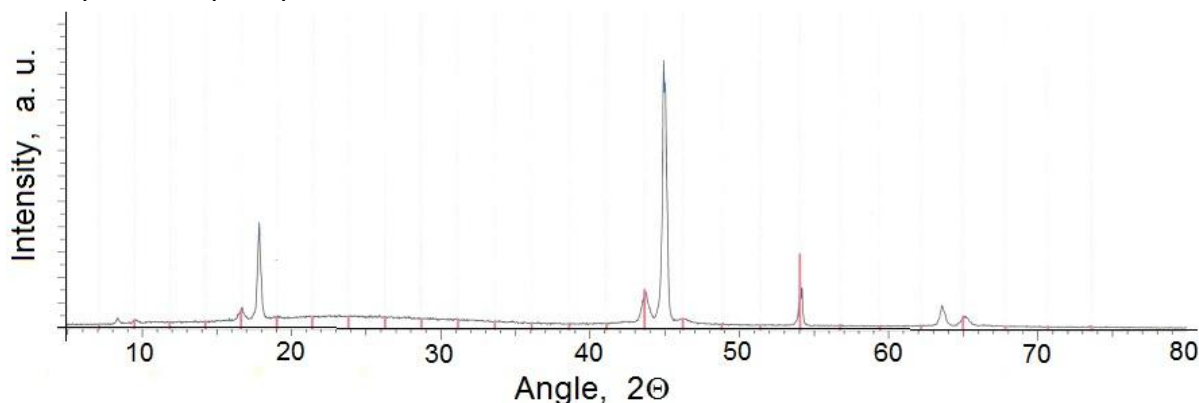


Рисунок 1 - Рентгеновская дифрактограмма кристаллов  $\text{MnBi}_{14}\text{Te}_{22}$ .

Данные исследований рамановского рассеяния в кристаллах  $\text{MnBi}_{14}\text{Te}_{22}$  на конфокальном рамановском микроспектрометре “Nanofinder 30” (Tokyo Instr., Japan)

свидетельствуют о том, что характерные частоты очень схожи с частотами  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , что не удивительно, так как очень велика концентрация структурных единиц  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Электрические и гальваномагнитные (эффект Холла и магнитосопротивление) эффекты в слоистых кристаллах  $\text{MnBi}_{14}\text{Te}_{22}$  были изучены стандартным четырёхзондовым методом по селективной методике на переменном токе частотой 20.5 Гц с использованием Lock-in Amplifier - SR830. Величина тока не превышала 1 мА. Исследования проводились в широкой области температур 1.4-300К. Сильные магнитные поля до 80 кЭ были получены с помощью сверхпроводящего соленоида. Образец при гальваномагнитных измерениях помещался в центр соленоида.

На рисунке 2 показаны температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  соединения  $\text{MnBi}_{14}\text{Te}_{22}$  в широкой области температур 5-300К (а) и 5-50К (б).

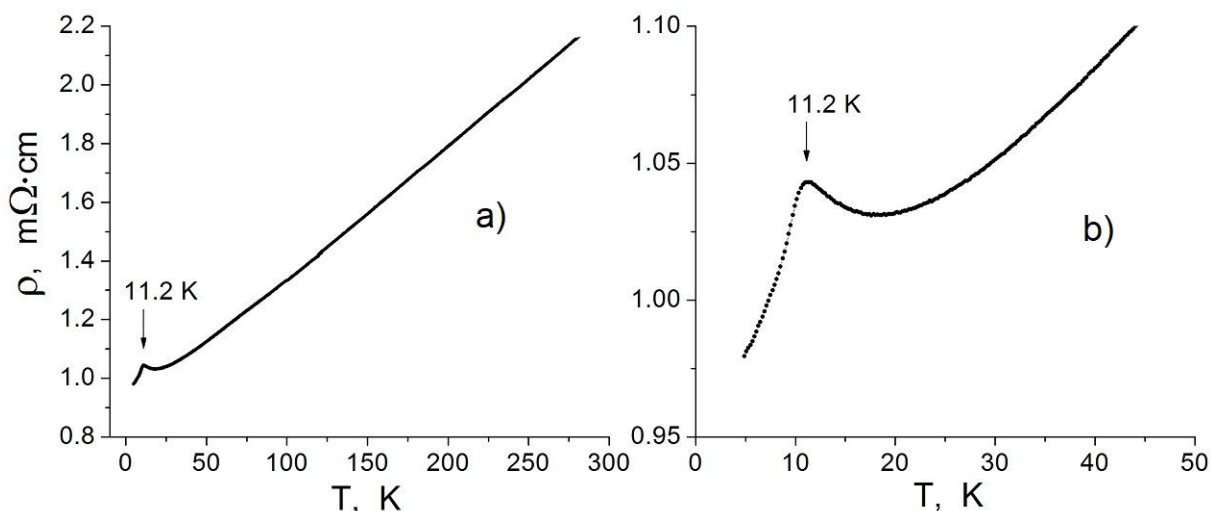


Рисунок 2 - Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  соединения  $\text{MnBi}_{14}\text{Te}_{22}$  в области температур: а) 1.4-300К и б) 1.4-60К.

Отметим, что температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  в области температур 50-300К имеет характерный “металлический” ход: с уменьшением температуры величина удельного сопротивления уменьшается. Такая температурная зависимость характерна и для классического полупроводника  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [9]. Вышеизложенное обусловлено тем, что для этих кристаллов при синтезе из расплава стехиометрического состава уже изначально характерно наличие значительного количества собственных точечных дефектов структуры, т.н. антисайтных дефектов и дефектов замещения. Такая большая концентрация примесей формирует в запрещённой зоне значительное количество локальных состояний, образующих широкую примесную зону, перекрывающуюся с собственной зоной чистого кристалла. Поэтому, при исследованиях электропроводности соединения  $\text{MnBi}_{14}\text{Te}_{22}$  наблюдается типичный “металлический” ход температурной зависимости удельного сопротивления.

При температурах ниже 50К (рис.1б) с дальнейшим понижением температуры удельное сопротивление  $\rho$  продолжает возрастать и достигает максимума при температуре  $T=11.5\text{K}$ . Этот пик при температуре  $T=11.5\text{K}$  обусловлен вероятно спиновыми флуктуациями при магнитном фазовом переходе, аналогично тому, что ранее наблюдалось в магнитных топологических изоляторах  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  [7],  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$  [8], соответственно.

О магнитном происхождении пика свидетельствуют данные влияния внешних магнитных полей до 1Т на температурные зависимости  $\rho(T)$ , приведенные на рисунке 3.



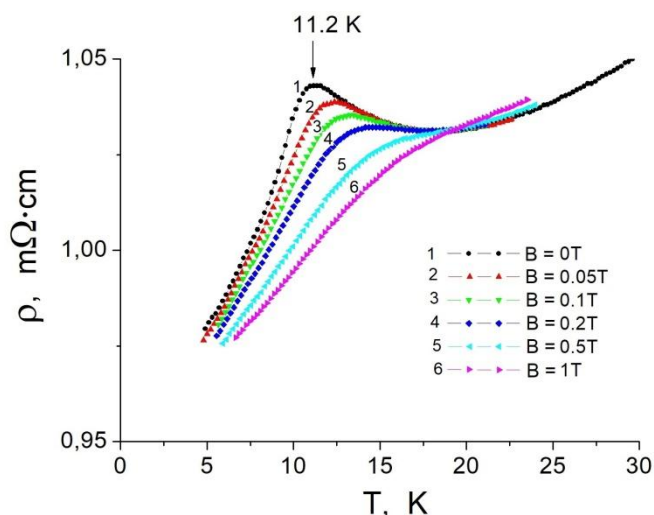


Рисунок 3 - Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  соединения системы  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4\text{-MnBi}_4\text{Te}_7$  в области температур 1.4-60K в приложенном внешнем магнитном поле: 1) 1.5T, 2) 2T

Как видно из рис.3, с увеличением внешнего магнитного поля пик в  $\rho(T)$  смещается в область больших температур и практически исчезает в магнитном поле 1T.

**Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики (гранты № EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/04/1-M-02 и EİF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1).**

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Y.Tokura, K.Yasuda, A.Tsukazaki, Nature Reviews Physics 1, 126 (2019).
- [2] C.-Z.Chang, J.Zhang, X.Feng, J.Shen, Z.Zhang, M.Guo, K.Li, Y.Ou, P. Wei, L.L.Wang, Z.-Q.Ji, Y.Feng, S.Ji, X.Chen, J.Jia, X.Dai, Z.Fang, S.-C. Zhang, K.He, Y.Wang, L.Lu, X.-C.Ma, Q.-K.Xue, Science 340, 167 (2013).
- [3] Q.L.He, L.Pan, A.L.Stern, E.C.Burks, X.Che, G.Yin, J.Wang, B.Lian, Q. Zhou, E.S.Choi, K.Murata, X.Kou, Z.Chen, T.Nie, Q.Shao, Y.Fan, S.-C.Zhang, K.Liu, J.Xia, and K.L.Wang, Science 357, 294 (2017).
- [4] A.M.Essin, J.E.Moore and D.Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 102, 146805 (2009).
- [5] R.Li, J.Wang, X.-L.Qiand, S.-C.Zhang, Nature Phys. 6, 284 (2010).
- [6] Z.S.Aliev, I.R.Amiraslanov, D.I.Nasonova, A.V.Shevelkov, N.A.Abdullayev, Z.A.Jahangirli, E.N.Orujlu, M.M.Otrokov, N.T.Mamedov, M.B.Babanly, E.V.Chulkov, Journal of Alloys and Compounds 789, 443 (2019).
- [7] M.M.Otrokov, I.I.Klimovskikh, H.Bentmann, D.Estyunin, A.Zeugner, Z.S. Aliev, S.Gaß, A.U.B.Wolter, A.V.Koroleva, A.M.Shikin, M.Blanco-Rey, M. Hoffmann, I.P.Rusinov, A.Yu.Vyazovskaya, S.V.Eremeev, Yu.M.Koroteev, V.M.Kuznetsov, F.Freyse, J.Sánchez-Barriga, I.R.Amiraslanov, M.B.Babanly, N.T.Mamedov, N.A.Abdullayev, V.N.Zverev, A.Alfonsov, V.Kataev, B.Büchner, E.F.Schwieer, S.Kumar, A.Kimura, L.Petaccia, G.DiSanto, R.C.Vidal, S.Schatz, K.Kißner, M.Ünzelmann, C.H.Min, S.Mose, T.R.F.Peixoto, F.Reinert, A.Ernst, P.M.Echenique, A.Isaeva, E.V.Chulkov, Nature 576, 416 (2019).
- [8] I.I.Klimovskikh, M.M.Otrokov, D.Estyunin, S.V.Eremeev, S.O.Filnov, A.Koroleva, E.Shevchenko, V.Voroshnin, A.G.Rybkin, I.P.Rusinov, M.Blanco-Rey, M.Hoffmann, Z.S. Aliev, M.B.Babanly, I.R.Amiraslanov, N.A.Abdullayev, V.N.Zverev, A.Kimura, O.E.Tereshchenko, K.A.Kokh, L.Petaccia, G.Di Santo, A.Ernst, P.M.Echenique, N.T.Mamedov, A.M.Shikin, E.V.Chulkov, npj Quantum Materials 5, 54 (2020).
- [9] H.A.Абдуллаев, С.Ш.Кахраманов, Т.Г.Керимова, К.М.Мустафаева, С.А.Немов, ФТП 43, 2, 156 (2009).

## ГОФРИРОВАННЫЕ И СТУПЕНЧАТЫЕ СТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ $A^V_2B^VI_3$

Кахраманов К.Ш., Абдуллаев Н.А., Кахраманов С.Ш.,  
Джафарли К.М., Бадалова З.И., Мамедова И.А.

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку  
e-mail: [kamil.qahramanov@yahoo.com](mailto:kamil.qahramanov@yahoo.com)

Интерес к гофрированным структурам вызван различными функциональными свойствами материалов, связанных с формами складок. В связи с ростом практического применения, механизм образования, длина волны и пространственная амплитуда складок и методы их регулирования стали целью исследований.

Мы исследовали влияние температурной волны и градиента на поведение фронта кристаллизации как метод образования складок в слоистых кристаллах халькогенидов висмута и сурьмы. Выявлены условия формирования и морфологические особенности различных складок, гофрированных и ступенчатых структур. Путем сжатия слоистой структуры при тепловом давлении фронта кристаллизации, создаются контролируемые структуры складок, которые уменьшают теплопроводность кристалла, увеличивая термоэлектрическую добротность материала, а также могут использоваться как проводящие каналы в топологических изоляторах, которыми являются эти кристаллы.

В последние несколько лет создание поверхностных структур со складками при использовании механической нестабильности деформируемых тонких материалов привлекло большое внимание исследователей [1,2]. Исследователи стремятся разработать управляемую иерархическую поверхность складок, с морфологией, настраиваемой по пространственно распределенной длине волны и амплитуде [3-5]. Подобные структуры складок встречаются на различных физических объектах в макро- и микромасштабе. В [6] наличие складок на поверхности топологического изолятора теллурида висмута ( $Bi_2Te_3$ ) эффективно модулирует дираковские электроны, так что они следуют по пути, точно соответствующему топографии поверхности кристалла. Миниатюрные «гребни», отстоящие друг от друга на расстоянии примерно 100 нм, создают синусоидальный потенциал, воздействующий на электронные волны. Кроме того, модификация нанорельефа позволяет сконструировать одномерные квантовые проводники, по которым ток сможет распространяться без рассеивания.

Представлены результаты исследований по гофрированным и ступенчатым структурам на поверхности легированных кристаллов халькогенидов висмута и сурьмы, рассмотрены физические механизмы их образования. Ангармонические колебания структурообразующих атомов слоев является одним из факторов, позволяющих вести относительно равномерный линейный рост кристалла, при усилении давления упругого напряжения, создаваемого тепловой волной, происходит нарушение линейного порядка выстраивания и слои деформируются, образуя периодическое распределение складок (рис. 1,2). Набор квинтетных слоев, из которых состоит матрица данных слоистых кристаллов толщиной  $h$  при воздействии теплового давления, образует одномерные полосы складок с длиной волны  $\lambda$  и амплитудой  $A$ , как показано на рис.1. Это происходит при увеличении скорости роста кристалла в 2 и 2.5 раза. Длина волны складок определяется упругими характеристиками и толщиной квинтетных слоев. Метод расчета зависимости толщины деформированного слоя от периода волны [5] может помочь определить количество квинтетных слоев в гофрированной структуре. Изменение средней «длины волны»  $\lambda$ , соответствующей складкам, была описана простой степенной зависимостью  $\lambda(x) \sim x^m$ . Наличие в кристалле градиента плотности и массы приводит к возбуждению кооперативных смещений атомов. Сдвиговые смещения могут развиваться по кристаллографическим плоскостям, по границам зерен, а также возникать вследствие неоднородного проскальзывания по поверхностям трещин. Как показано в [7,8] длина волны и амплитуда складок определяются конкуренцией между энергетикой и кинетикой процессов деформации пленки и подложки. Периодический характер деформации

тепловой волны приводит к периодическому распределению нормальных и касательных напряжений в слоистом кристалле. В зависимости от условий механического напряжения на фронте кристаллизации и соотношения характеристик в кристаллизуемом квинтетном пакете, релаксация напряжений происходит посредством упругой и пластической деформации: локальное или периодическое отслоение набора квинтетов от объема кристалла и образование складок, ступеней и др. Гофрирование структур происходит только при превышении критического сжимающего напряжения.

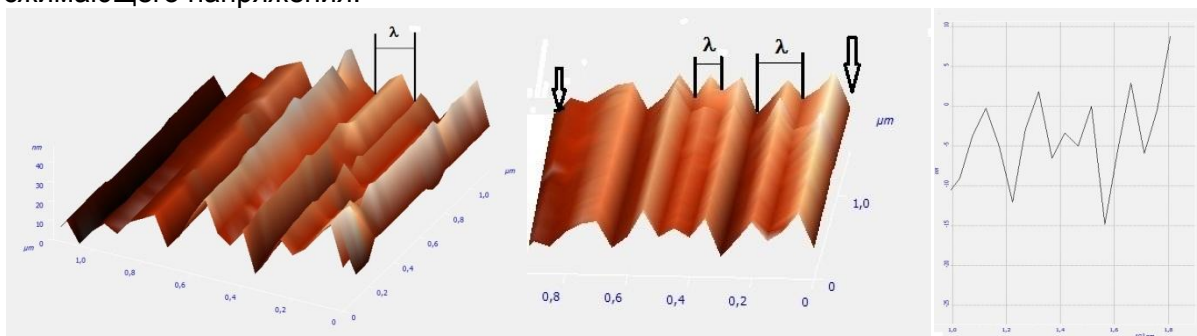


Рисунок 1 - Гофрированные структуры с наноступенями в системе  $Sb_2Te_3$ -In: отдельно выделенные длины «волн» ( $\lambda$ ) гофров и направления их деформаций, и профилограмма

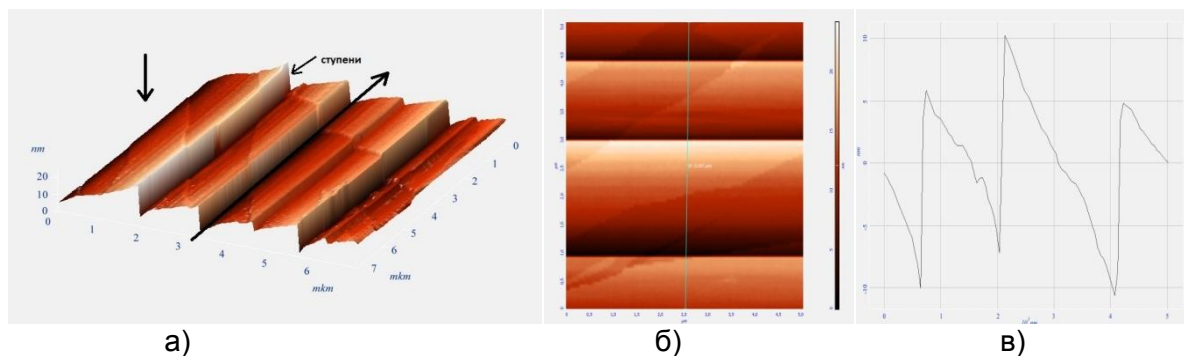


Рисунок 2 - Ступенчатые структуры в системе  $Bi_2Te_3$ -Ni: 3D- ACM – а) и направление роста кристалла (длина черная стрелка), левая вертикальная стрелка –направление сжатия ступеней; профилограмма –в) вдоль линии показанной на 2D- ACM – б)

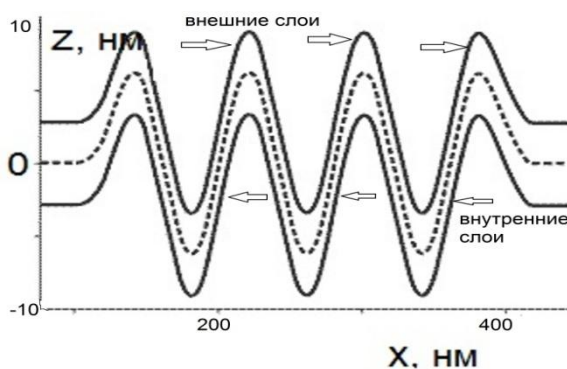


Рисунок 3 - При изгибе внешние слои растягиваются, а внутренние – сжимаются, что существенно изменяет ширину запрещённой зоны в данной области. Деформация может достигать 10%, это существенно изменяет ширину запрещённой зоны в месте изгиба, создавая квантовую яму

В [6] показано, что энергия поверхностного состояния на гребнях полос смещается в сторону более высоких энергий на  $\sim 10$  мэВ, по сравнению с таковыми во впадинах полос. Периодические выпуклости, представленные полосами, приводят к плавно изменяющемуся периодическому потенциалу, который ответственен за захват носителей в одномерные потенциальные ямы и смещению зон объемного и поверхностного состояний. Эти структуры интересны как практическая реализация

одномерной квантовой нити и потенциально могут быть использованы для достижения 1D бездиссипативного транспорта. В гофрированных структурах упругие деформации вызывают сдвиги краев зон и приводят к появлению системы потенциальных ям. Известно что, при периодах гофрировки меньше 100 нм электронные состояния локализованы в отдельных ямах. При уменьшении периода наноструктура может рассматриваться как система туннельно связанных квантовых точек. Положение дискретных энергетических уровней в квантовых точках можно задавать путём изменения толщины и периода гофрировки. Получение складок нужного размера напрямую связано с температурой фронта кристаллизации, повышение ее приводит к усилению вязкости кристаллизуемого участка и уменьшению способности аккумуляции упругой энергии, от чего высота структуры уменьшается. Таким образом, длина волны складки и ее высота в очень малом диапазоне коррелируют с температурой фронта кристаллизации.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - гранты № EIF/MQM/ Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1-M-01 и № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/02/1.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W.-B. Jung, K. M. Cho, W.-K. Lee, T. W. Odom, and H.-T. Jung, Universal Method for Creating Hierarchical Wrinkles on Thin-Film Surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 1, 1347–1355. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14011>.
2. L. Ma, L. He, Y. Ni. Tunable hierarchical wrinkling: From models to applications. *J. Appl. Phys.* 127, 111101-18 (2020); <https://doi.org/10.1063/1.5143651>.
3. H. Vandeparre, M. Pineirua, F. Brau, B. Roman, J. Bico, C. Gay, W. Bao, C.N. Lau, P.M. Reis, P. Damman, Wrinkling Hierarchy in Constrained Thin Sheets from Suspended Graphene to Curtains, *Phys. Rev. Lett.* 106, 224301 (2011), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.224301>.
4. S. Deng, V. Berry. Increased Hierarchical Wrinklons on Stiff Metal Thin Film on a Liquid Meniscus. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 37, 24956–24961, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08027>.
5. S. Yu, Y. Sun, X. Zhang, C. Lu, H. Zhou, Y. Ni . Hierarchical wrinkles and oscillatory cracks in metal films deposited on liquid stripes. *Phys.Rev.E* 99, 062802. v.99, No:6, 2019. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.062802>.
6. Okada, Y., Zhou, W., Walkup, D., Dhital, C., Wilson, S. D., Madhavan, V. Ripple-modulated electronic structure of a 3D topological insulator. *Nature communications*, 3, [1158]. (2012). <https://doi.org/10.1038/ncomms2150>.
7. А.Р. Шугуров, А. В. Панин. Механизмы периодической деформации системы «пленка-подложка» под действием сжимающих напряжений. *Физическая мезомеханика*, (Россия), 2009, т. 12, № 3, с. 23-32.
8. G.C.A.M.Janssen, A.J.Dammers, V.G.M.Sivel, W.R. Wang. Tensile stress in hard metal films. *Appl. Phys. Lett.* 2003.v.83. №16, p.3287-3289. <https://doi.org/10.1063/1.1619561>.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛМАЗОПОДОБНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ НА ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Шманай Е.Е., Федотов А.К., Федотова Ю.А., Харченко А.А.

НИИ ядерных проблем Белорусского государственного университета,  
Минск, Беларусь, E-mail: fedotov@bsu.by

Алмазоподобные покрытия (АПП) могут обладать некоторыми свойствами, аналогичными алмазу, такими как высокая механическая прочность и твердость, химическая инертность, оптическая прозрачность и др. А в электрическом смысле чаще всего является аморфным полупроводником либо диэлектриком. Они обычно состоят из метастабильной формы аморфного углерода, содержащего значительную долю  $sp^3$ -связей, наличие которых и придает АПП перечисленные свойства. В то же время, из-за особенностей получения АПП, они могут содержать и другие фазы, в том числе содержащие  $sp^2$ -связи. В результате их финальные свойства определяются фазовым составом, в том числе соотношением  $sp^3$ - и  $sp^2$ -связей. В конфигурации  $sp^3$  углерод образует четыре  $\sigma$ -связи с соседними атомами углерода. В конфигурации же  $sp^2$  атом углерода образует три  $sp^2$ -орбитали, которые образуют три  $\sigma$ -связи и одну слабую  $\pi$ -связь. Как следствие, в электрическом смысле АПП представляет собой аморфный полупроводник или диэлектрик.

Сочетание высокой механической прочности и химической инертности с нужными электрическими характеристиками делает АПП полезным для применения их в газовых электронных детекторах (ГЭУ). Последние представляют собой тип газового ионизационного детектора, используемого в физике ядра и частиц, а также для обнаружения излучений. В ГЭУ используются такие электрические характеристики АПП, как высокие напряжения электрического пробоя (для подавления пробоя в рабочем газе) и одновременно сохранение некоторой электрической проводимости (для использования АПП в виде электрода). Поскольку сочетание таких электрических свойств АПП как раз и зависит от соотношения  $sp^3$ - и  $sp^2$ -связей, целью данной работы было исследование взаимосвязи между структурой и механизмами переноса электронов в них.

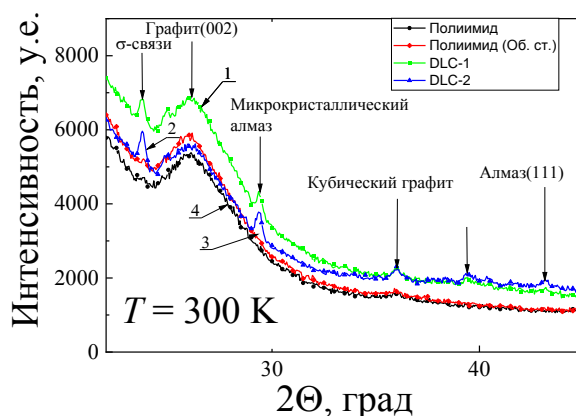


Рисунок 1 – РДА спектры полиимидной пленки и АПП: 1 – образец DLC-1 АПП толщиной 200 нм; 2 - образец DLC-2 осаждавшегося 90 сек АПП ; 3 – лицевая сторона полиимидной пленки; 4 – тыльная сторона полиимидной пленки

В работе изучены наноразмерные АПП, полученные методом химического осаждения из газовой фазы при малых (30 и 90 сек), и больших (порядка десятков минут) временах осаждения. АПП осаждались на подложках (пленках) из полиимида толщиной 300 мкм имели толщины порядка 200 нм. Для референтности исследовалась



также структура и свойства пленки полиимида. Для изучения структуры АПП и подложек использовались методы рентгено-дифракционного анализа (РДА), атомно-силовой микроскопии (АСМ), поглощения и пропускания света в видимом и ИК диапазонах, а также спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) света. Из электрических свойств изучались вольт-амперные характеристики (ВАХ) при электрических напряжениях смещения до 600 В и электрическое сопротивление в диапазоне температур от 50 до 300 К.

Как видно из рис. 1, на рентгеновских дифрактограммах образцов АПП (кривые 1 и 2) наблюдаются рефлексы как от полиимидной подложки, так и от микрокристаллов алмаза (рефлексы при  $2\theta = 23,8^\circ, 29^\circ, 39,45^\circ$  и  $43,25^\circ$ ), а также фаз с  $\sigma$ -связями. Последнее указывает на увеличении доли  $sp^2$  связей в исследованных АПП. Отметим также присутствие кристаллической фазы графита как в АПП, так и в полиимидной пленке.

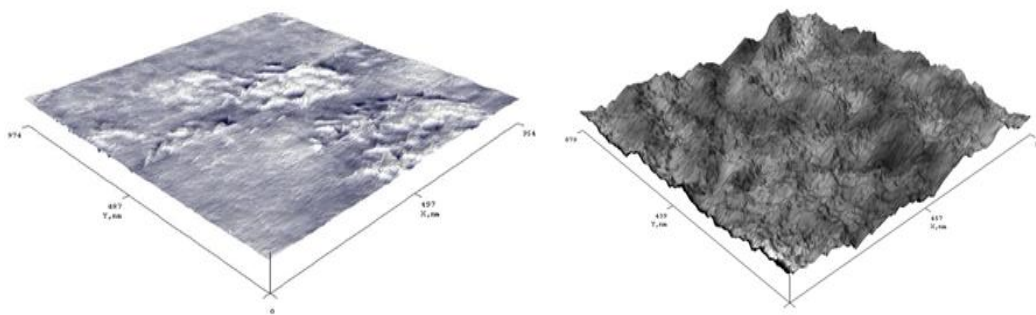


Рисунок 2 – АСМ АПП: (а) образец DLC-2 осаждавшийся 30 сек и (б) образец DLC-1 толщиной 200 нм

На рисунке 2 изображена морфология АПП для образца DLC-2 с малым (30 сек) временем осаждения (Рис. 2а) и большим временем осаждения порядка 30 минут (рис. 2б) с толщиной слоя около 200 нм. Средне-арифметические ( $R_a$ ) и средне-квадратичные ( $R_q$ ) значения шероховатости образца на рис. 2а равны 0,7 и 0,4 нм, соответственно, а для АПП на рис. 2б - 4,3 и 5,7 нм, соответственно.

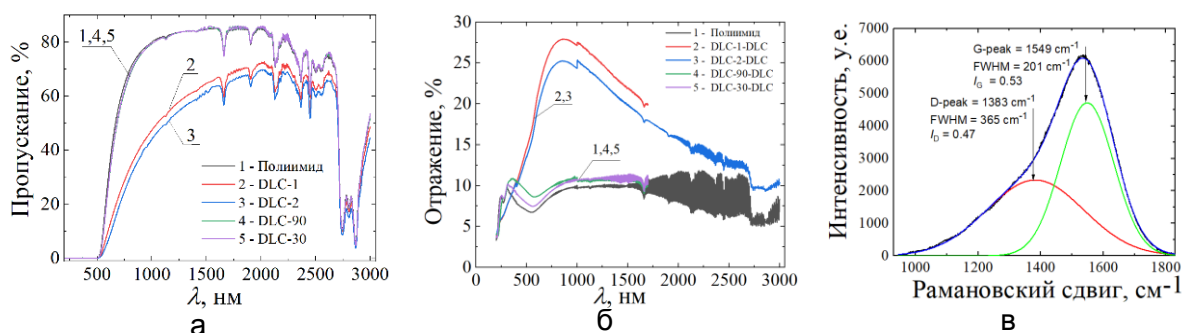


Рисунок 3 – Спектры пропускания (а) и отражения (б) до (1) и после (2-5) нанесения АПП на пленку полиимида, а также СКР света (в) для АПП (образец DLC-1)

Осаждение АПП приводит изменению спектров отражения исходного полимера, что, в частности, проявляется в маскировке характерных для полиимида максимумов при больших временах осаждения. В то же время при временах осаждения 30 и 90 сек спектры отражения практически повторяют спектры отражения полиимида, что указывает на их островковый, а не сплошной характер этих образцов. Из рис. 3в видно, что СКР представляют собой суперпозицию  $D$  пика  $1383\text{ см}^{-1}$ , который соответствует колебаниям  $C-C$  связей с  $sp^2$ -гибридизацией у ароматических колец (графитовая фаза), и  $G$  пика  $1549\text{ см}^{-1}$ , который соответствует колебаниям  $C-C$  связей с  $sp^3$ -гибридизацией (алмазо-подобная фаза). Сказанное означает, что при использованном способе осаждения АПП состоит в основном из аморфного углерода (а-С).

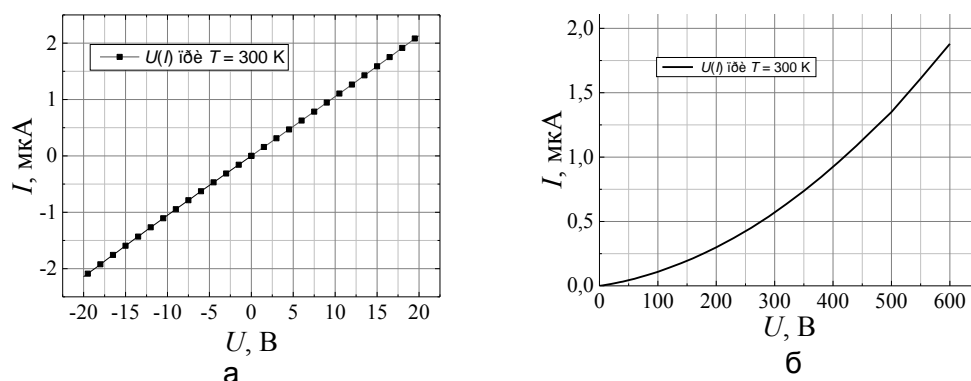


Рисунок 4 – ВАХ при 300 К у образца DLC-1 со сплошным АПП при низких (а) и высоких (б) напряжениях смещения

Как видно из рис. 4а, при температуре 300 К образец DLC-1 со сплошным АПП при напряжениях смещения  $U < 20$  В имеет линейные ВАХ, что свидетельствует об омичности электрических контактов при использовании серебряной пасты. При более высоких напряжениях смещения ВАХ становятся нелинейными (рис. 4б). Последнее указывает на возможный разогрев образца АПП при протекании через него электрического тока.

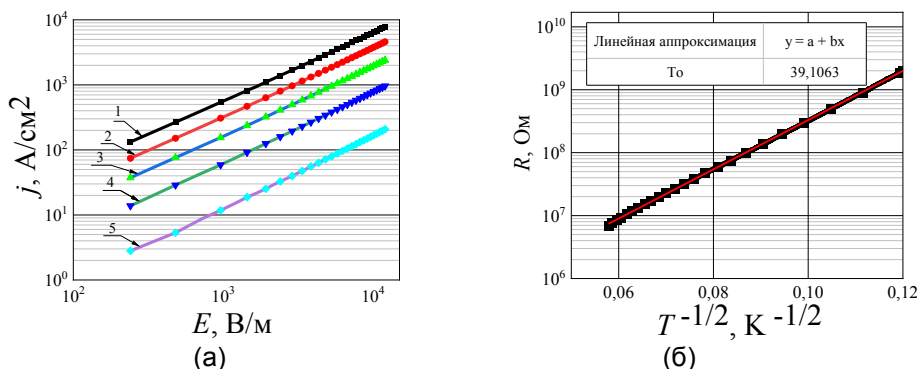


Рисунок 5 – ВАХ (а) и электросопротивление  $R$  у образца DLC-1 со сплошным АПП в двойных логарифмических (а) и мотовских координатах (б) координатах при разных температурах  $T$ , К: 1 – 300 К, 2 – 250 К, 3 – 200 К, 4 – 150 К, 5 – 100 К

При понижении температуры кривые ВАХ сохраняют линейность при  $U < 20$  В (рис. 5а). Измеренные температурные зависимости электросопротивления  $R(T)$  имеют отрицательный коэффициент сопротивления, что указывает на аморфность образца DLC-1 со сплошным АПП. Последнее подтверждается линейризацией  $R(T)$  в мотовских координатах  $\lg R - (1/T)^m$  при  $m = 0.5$  (рис. 5б), что соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, описываемого моделью Шкловского-Эфроса. Последнее часто наблюдается в аморфных полупроводниках. Радиус локализации волной функции электронов на центрах локализации (ловушках), оцененный из наклона прямой на рис. 5б, в этом случае оказался близок к 7,8 нм.

## ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ПРИБОРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ШАРИКОВОЙ ОБКАТКОЙ

Цебрук И.С., Колыванов Е.Л., Классен Н.В.

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: cebruk@issp.ac.ru, kolyvan@issp.ac.ru, klassen@issp.ac.ru

Легирование поверхности металлических и полупроводниковых материалов с целью улучшения физических свойств широко известно и используется на практике. Наиболее часто применяются термодиффузионные методы легирования поверхности, но также используются и другие методы как, например, механохимическое, электроискровое легирование. При этом подавляющее число этих способов требует дорогостоящего оборудования и относительно больших затрат энергии и времени, что является существенным недостатком. Кроме того, глубина термодиффузионного легирования обычно не превышает нескольких микрон. С этой точки зрения обнаруженный в ИФТТ РАН эффект легирования поверхности обкаткой шариком, позволяющий за время не более часа проводить легирование на глубину в десятки микрон без применения высокотемпературного нагрева в вакууме значительно проще по технологии и экономичнее.

Как и другие методы поверхностной механообработки, шариковая обкатка повышает микротвердость поверхности, а также уменьшает ее шероховатость [1]. В подавляющем большинстве случаев этими задачами модификации свойств поверхности материалов и ограничиваются в практическом применении указанного метода. Вместе с тем, шариковая обкатка приводит к увеличению интегрального коэффициента оптического отражения и повышению химической стойкости поверхности. Проявляемое влияние на свойства поверхности материалов обусловлено специфическими условиями пластической деформации и сложным распределением сжимающих и сдвиговых напряжений [2,3].

Для примера на рис.1 представлено распределение индия в зависимости от расстояния от поверхности, полученное электронным микроскопом с функцией ионного травления для образца поликристаллической меди с предварительно напыленным слоем индия, а затем подвергнутого шариковой обкатке при комнатной температуре. Количество проходов шарика по одному и тому же месту поверхности в данном эксперименте не превышало семи раз и время воздействия на одну локальную область составляло всего 1 – 3 секунды. Как видно, даже такое малое время воздействия при комнатной температуре привело к внедрению атомов индия в поверхностный слой меди на 4 микрона, что на порядок больше по сравнению с термодиффузионным способом легирования.

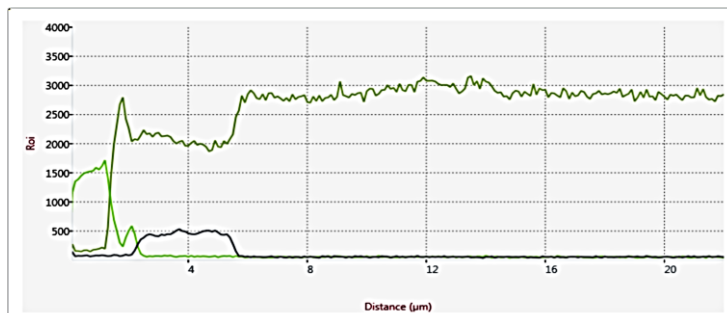


Рисунок 1 - Рентгеноспектральный микроанализ распределения по глубине меди и индия.

Верхняя кривая – распределение меди, нижняя – распределение индия.

По вертикальной оси отложены относительные единицы

Далее нами было изучено влияние шариковой обкатки щелочно-галогидных монокристаллов (хлористого калия и йодистого цезия) с подводом к шартику водной



суспензии с нано- и микрочастицами углерода, а также с углеродной нанопеной. На рис. 2 показана просвечивающая оптическая микроскопия поверхности йодистого цезия после обкатки шариком с внедрением углерода (микрочастиц углерода и углеродной нанопены). Наблюдаемые с помощью оптического микроскопа треки массопереноса частиц с поверхности вглубь кристалла демонстрировали два типа направлений – соответствующее обычному пластическому деформированию по плоскостям скольжения дислокаций под  $45^\circ$  к поверхности с микрочастицами углерода и внедрение углеродной нанопены перпендикулярно поверхности с проникновением в глубину кристалла на порядок 20 микрон. Но и как в случае отдельных частиц углерода, так и связанных в цепочку наблюдаются явные периодические структуры.

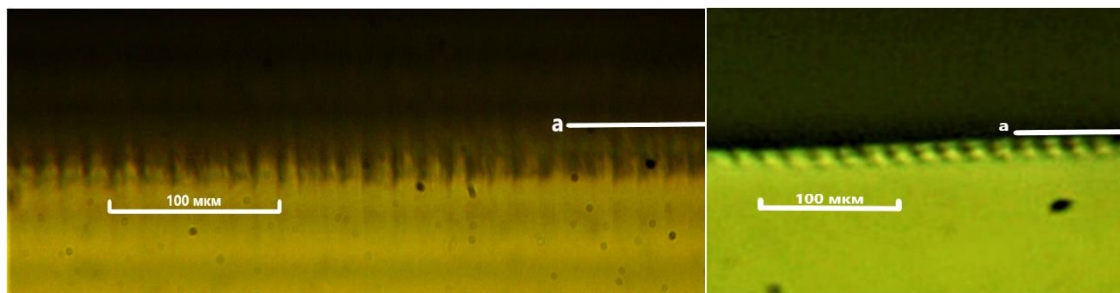


Рисунок 2 - Внедрение углерода в поверхность кристалла йодистого цезия при шариковой обкатке. Слева – углеродная нанопена. Справа – микрочастицы углерода. Линия, а отмечает положение поверхности кристалла

В большинстве случаев аномально быстрое внедрение указанных инородных веществ происходило в виде узких каналов, ориентированных, как правило, перпендикулярно поверхности и имеющих поперечные размеры от нескольких микрон до нескольких десятков микрон. В случае внедрения молекул полистирола в объемные кристаллы иодида цезия шариковой обкаткой внедряемый полистирол имеет вид заостренных игл, перпендикулярных поверхности (рис.3). Скорость их вхождения на несколько порядков превышает обычные скорости и диффузионного, и деформационного массопереноса. Это свидетельствует о механоактивации взаимодействия между иодидом цезия и внедряемым в него полистиролом.

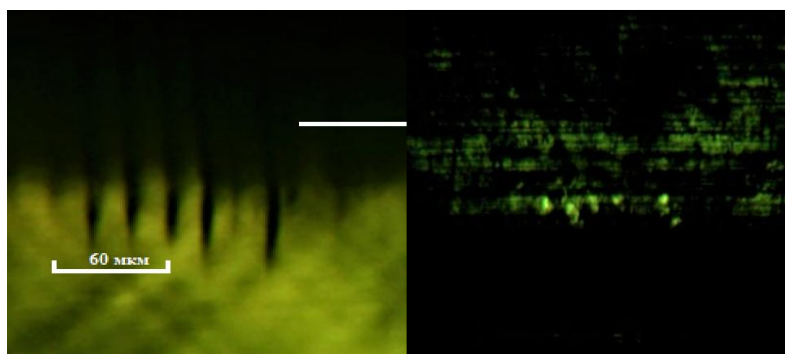


Рисунок 3 - Внедрения молекул полистирола в объемные кристаллы иодида цезия шариковой обкаткой. Слева – вид сбоку. Справа – вид сверху

Мы предполагаем, что легирующие частицы проникают в приповерхностный слой не только с помощью перемещения дислокаций, но также и по другому механизму, связанному с открыванием и закрыванием нанотрещин, вызванных знакопеременными нагрузками от возвратно-поступательных движений обкатывающего шарика. Легирующие вещества захватываются с поверхности этими трещинами и путем эстафетных передач от одной нанотрещины к другой сильно ускоренным образом переносятся в глубину приповерхностного слоя. [4]. Подобное легирование конструктивных элементов улучшает антикоррозионную и термическую прочность, твердость, трещиностойкость (что важно для твердых, но хрупких материалов типа стекол, керамик, твердых сплавов и т.д.) и др. Так, обкаточное

внедрение наночастиц йодида цезия в приповерхностный слой монокристалла хлористого калия приводит к явному повышению трещиностойкости (рис.4).

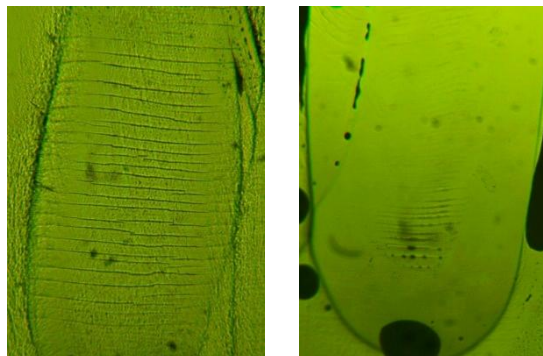


Рисунок 4 - Обкатка кристалла хлористого калия без наночастиц йодида цезия – слева и с наночастицами йодида цезия – справа

Обкаточное легирование металлоконструкций из черной стали, придающее приповерхностному слою свойства нержавеющей стали, дает многократную экономию дорогостоящих компонентов и позволяет проводить такое облагораживание в полевых условиях по месту службы этих сооружений, в том числе для подводных частей кораблей – непосредственно под водой. Перспективна такая обработка и для придания особых свойств оптическим и электронным компонентам различных приборов.

Легирование шариковой обкаткой позволяет формировать обширный набор уникальных наноконпозиций из веществ, которые не поддаются смешиванию обычными методами (например, композиции из синтетических или биоорганических полимеров в металлических матрицах). Это открывает практически неограниченные возможности для формирования составных материалов с принципиально новыми свойствами и эксплуатационными характеристиками.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папшев Д.Д. Упрочнение деталей обкаткой шариками. / Д. Д. Папшев. – М.: Машиностроение, 1968. – 132 с.
2. Колыванов Е.Л. Поведение модуля сдвига и внутреннего трения в меди, подвергнутой шариковой обкатке. / Е. Л. Колыванов, Н. П. Кобелев. // *Материалы международной конференции “Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы”* (Витебск, Белоруссия, сентябрь 2016 г.). Витебск.: Изд. отдел ЦИТ “Витебский государственный технологический университет”. – 2016. – С. 112-114.
3. Klassen, N.V. Peculiarities of structure and properties of metal surfaces subjected to strain polishing. / N. V. Klassen, N. P. Kobelev, E. L. Kolyvanov. // *Inorg. Mater. Appl. Res.* – 2014. – №5. – p. 307–311.
4. 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)

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ TlInSe<sub>2</sub> – TlYbSe<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Зарбалиев М.М., <sup>1</sup>Сардарова Н.С., <sup>1</sup>Исмаилов М. Г., <sup>2</sup>Янушкевич К.И.

<sup>1</sup>Сумгаитский государственный университет,  
Азербайджан, zarbalienvm51@mail.ru

<sup>2</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

Таллиевые халькоиндианаты лантанидов представляют собой новый класс полупроводниковых материалов [1,2]. Сочетание достаточно высоких температур плавления и термической стойкости с низким коэффициентом теплопроводности и значительной величиной термо – э.д.с. обуславливает интерес к их термоэлектрическим характеристикам. Наряду с переключающими свойствами, эти полупроводники обладают высокими коэффициентами тензо- и фоточувствительности. С этой точки зрения представляет интерес изучение электрофизических свойств твердых растворов системы TlInSe<sub>2</sub> – TlYbSe<sub>2</sub>.

Измерения электропроводности ( $\sigma$ ), коэффициентов Холла  $R_x$  и термо-э.д.с. ( $\alpha$ ) в слабых электрических и магнитных полях, проводились на постоянном токе компенсационным методом. Точность измерения  $\sigma, R_x, \alpha$  2,4,5%, соответственно.

На рис.1 приведены температурные зависимости электропроводности, коэффициентов Холла и термо-э.д.с. твердых растворов TlIn<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>. Установлено, что исследуемые составы во всем интервале температур обладают  $p$ -типа проводимостью. Из результатов эксперимента следует, что коэффициент Холла в интервале температур ~300-500К изменяется незначительно. С увеличением температуры  $\alpha$  возрастает, а  $\sigma$  уменьшается практически линейно. Из этого следует, что как в TlInSe<sub>2</sub>, так и в твердых растворах на его основе TlIn<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> в интервале ~300-500К реализуется область примесной проводимости, что дает основание для определения эффективной массы носителей тока  $m^*$  методом четырех коэффициентов.

Как известно, ширина запрещенной зоны  $\varepsilon_g$  и энергия активации  $\Delta E$  примесных уровней, эффективная масса носителей заряда входят в выражение для многих кинетических коэффициентов. Поэтому данные о кинетических коэффициентах позволяют определить из температурных зависимостей коэффициентов электропроводности -  $\sigma(T)$ , термо-э.д.с.  $\alpha(T)$  и Холла -  $R(T)$  в области собственной проводимости, а эффективную массу  $m^*$  по данным термо – э.д.с. коэффициента Холла в примесной области. Однако в выражениях  $\alpha$  и  $R$  в примесной области проводимости одновременно входит и параметр механизма рассеяния ( $\tau \sim \varepsilon^r$ )  $r$ , величина которого даже в простых случаях часто неизвестна, а выявление его бывает недостаточно корректным. В то же время известно, что под воздействием сильного магнитного поля ( $\mu B \gg 1$ ) коэффициенты  $\alpha$  и  $R$  достигают своих предельных значений, не зависящих от параметра рассеяния  $r$ . Это позволяет с достаточно высокой точностью определить эффективную массу носителей заряда. Конечно, при этом имеет место ряд случаев: случай предельного сильного вырождения и отсутствие вырождения электронного газа, произвольные вырождения, случай сильного и промежуточного магнитных полей, упругого и неупругого характера рассеяния носителей заряда и др. Поскольку исследуемые нами объекты являются, в основном, широко зонными полупроводниками с малой подвижностью и концентрацией носителей зарядов, то можно остановиться лишь на случаях слабого и промежуточного

вырождения электронного газа и магнитных полей, квадратичного закона дисперсии и упругого характера рассеяния.

В данном случае эффективная масса плотности состояний совпадает со значением эффективной массы на дне зоны проводимости и эффективной массы у потолка валентной зоны.

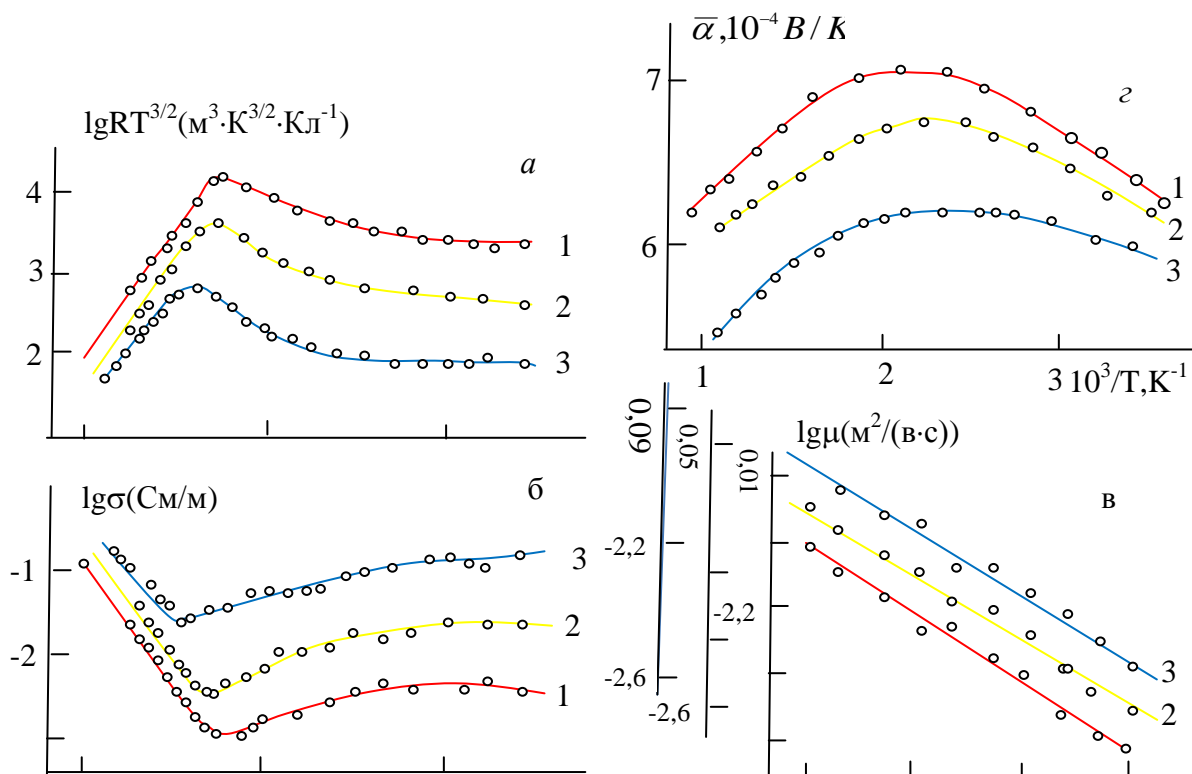


Рисунок 1 - Температурные зависимости коэффициента Холла (а), электропроводности (б), холловской подвижности носителей заряда (в) и термоэдс (г) твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$ .  
Кривые: 1- $x=0,01$ ; 2- $x=0,05$  и 3- $x=0,09$

Для определения ширины запрещенной зоны использованы зависимости  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  в области собственной проводимости, т.е. ширина запрещенной зоны каждого состава была определена по наклонам высокотемпературной части температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Холла. Анализ полученных результатов достаточно хорошо согласуется между собой.

Таким образом, для твердых растворов системы  $TlInSe_2 - TlYbSe_2$  определены ширина запрещенной зоны  $\varepsilon_g$ , эффективная масса -  $m^*$  и собственная концентрация носителей заряда, уровень приведенного химического потенциала  $\eta^*$ .

Исследуемые в данной работе твердые растворы  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$  относятся к классу широкозонных полупроводников, закон дисперсий в которых до концентраций  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  можно считать квадратичным. Следует отметить, что во многих случаях Холловская подвижность совпадает с дрейфовой и имеет такой же физический смысл. Нами рассмотрены лишь те случаи, когда из измерений  $R$  и  $\sigma$  можно получить значения дрейфовой подвижности. Также следует отметить, что это реализуется в случае, когда в проводимости участвует только один тип носителей заряда.

Как видно из рисунка 1, ход температурных зависимостей  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  в области 300-500К можно рассматривать как чисто примесный и произведение  $R\sigma = \mu$  в этом случае будет соответствовать подвижностям дырок в твердых растворах

$TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$ . На рис. 1 результаты представлены в координатах  $(\lg\mu; \lg T)$ , удобных для суждения о механизмах рассеяния. Из качественного анализа зависимостей  $\lg\mu = f(\lg T)$  можно предположить, что в рассматриваемой области температур основным механизмом рассеяния является рассеяние на тепловых колебаниях решетки. Для уточнения этого предположения следует произвести количественные теоретические расчеты как в случае рассеяния носителей заряда на акустических, так и на оптических фононах в отдельности и по соответствующим формулам оценить вклады каждого из них.

**Заключение.** Показано, что твердые растворы  $TlIn_{1-x}Yb_xSe_2$  обладают  $p$ -типом проводимости, определены ширина запрещенной зоны и преимущественный механизм рассеяния носителей заряда в них. Установлено, что в исследуемых твердых растворах с ростом содержания иттербия в составах ширина запрещенной зоны уменьшается, основным механизмом рассеяния носителей заряда является рассеяние на акустических фононах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зарбалиев М.М. Явления переноса заряда и тепла в системах  $TlInS_2(Se_2, Te_2) - TlLnS_2(Se_2, Te_2)$ . Диссерт.доктора физ.-мат.наук, 2001, БГУ, 285 с.
2. Зарбалиев М.М., Годжаев Э.М., Алиев Ф.Ф. Полупроводниковые халькоиндианаты таллия и сплавы на их основе с редкоземельными элементами. Межд. научная конференция «Актуальные вопросы прикладной физики и энергетики». Сумгаит, 2018, с.22-27.

## УДЕЛЬНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

$TlIn_{1-x}Dy_xS_2$ ,  $TlIn_{1-x}Sm_xS_2$ ,  $TlIn_{1-x}Dy_xTe_2$ ,  $TlIn_{1-x}Nd_xTe_2$

<sup>1</sup>Зарбалиев М.М., <sup>1</sup>Сардарова Н.Г., <sup>1</sup>Исмаилов М. Г.,

<sup>2</sup>Аплевич А.В., <sup>2</sup>Живулько А.М., <sup>2</sup>Лапатко П.Ю., <sup>2</sup>Янушкевич К.И.

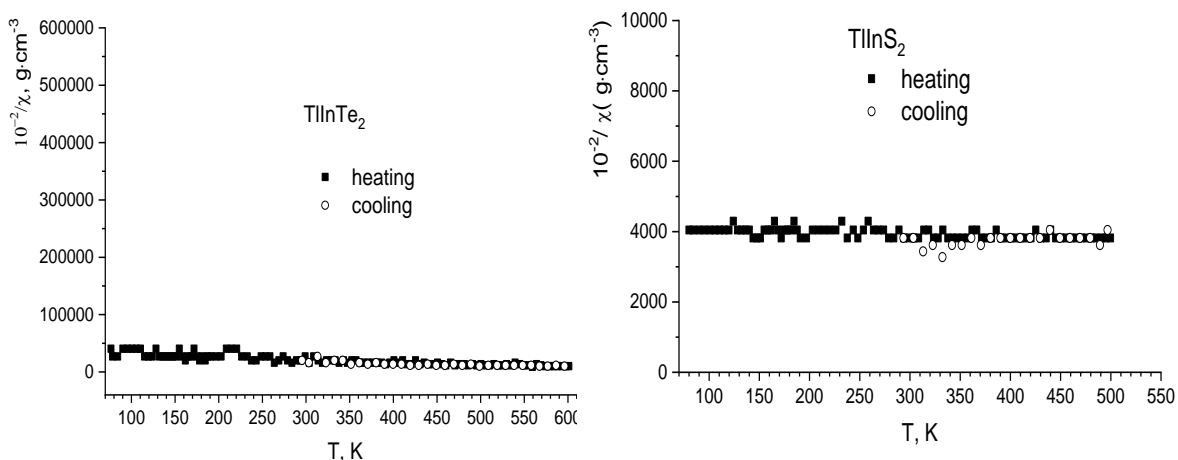
<sup>1</sup>Сумгаитский государственный университет, Азербайджан

<sup>2</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», *k.yanushkevitch@yandex.by*

Фазы на основе халькогенидов, содержащих таллий, обладая неординарным сочетанием фундаментальных электрофизических характеристик, представляют несомненный интерес при создании новых устройств многофункционального назначения для микроэлектроники [1,2]. Цель – измерение удельной намагниченности и удельной магнитной восприимчивости образцов халькогенидных систем  $TlIn_{1-x}Dy_xS_2$ ,  $TlIn_{1-x}Sm_xS_2$ ,  $TlIn_{1-x}Dy_xTe_2$ ,  $TlIn_{1-x}Nd_xTe_2$  в широком интервале температур. Измерения величин, указанных фундаментальных магнитных характеристик, выполнены в атмосфере инертных газов (азота - при  $T < 380K$  и аргона - при  $T \geq 380K$ ) в интервале температур от  $\sim 80$  до  $\sim 700$  K в режиме «нагрев-охлаждение» пондеромоторным методом. Чувствительность сертифицированной установки к измерению величины удельной намагниченности  $\pm 0,005 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  и удельной магнитной восприимчивости  $\pm 0,005 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  [3]. Измерения выполнены на порошках поликристаллических образцов в магнитном поле с индукцией  $B = 0,86$  Тесла.

### Результаты эксперимента.

Установлено, что халькогениды  $TlInS_2$ ,  $TlSmTe_2$ ,  $TlInTe_2$ , имея различные величины удельной намагниченности и магнитной восприимчивости, являясь парамагнетиками, обладают практически неизменяющимися фундаментальными магнитными характеристиками в диапазоне температур проводимого эксперимента. В результате эксперимента установлено, что температурные зависимости  $\sigma = f(T)$  и  $1/\chi = f(T)$ , полученные в режимах нагрева и охлаждения, практически идентичны. Это позволяет сделать вывод об устойчивости магнитных свойств и, с большой долей вероятности, устойчивости кристаллической структуры исследуемых составов к тепловым нагрузкам до 700 градусов Кельвина. По результатам выполненных измерений, представленных на рис.1, можно сделать еще один вывод: составы  $TlInS_2$ ,  $TlSmTe_2$ ,  $TlInTe_2$  и твердые растворы  $TlIn_{0,9}Sm_{0,1}Te_2$  являются парамагнетиками Паули.





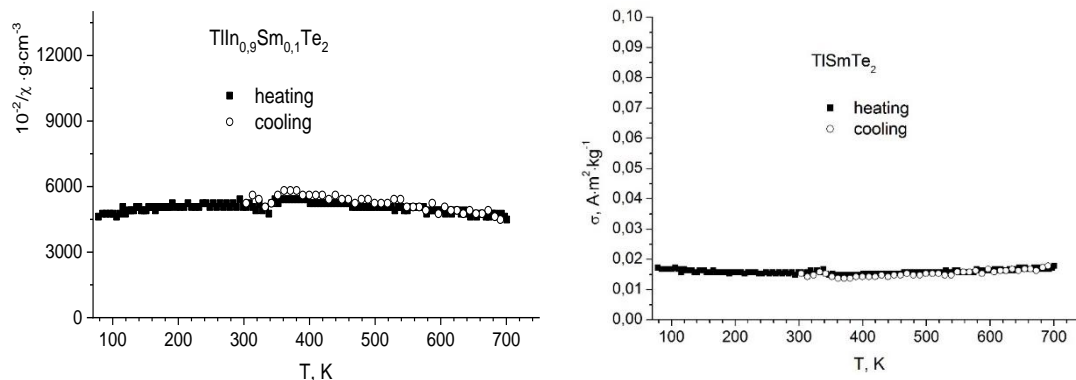


Рисунок 1 - Магнитные характеристики халькогенидов TlInS<sub>2</sub>, TlSmTe<sub>2</sub>, TlInTe<sub>2</sub>

Замещение индия элементами Nd, Dy, Sm в значительных концентрациях приводит к разрушению парамагнетизма Паули и переходу к обычному, неупорядоченному магнитному состоянию, изменяющемуся с увеличением температуры. Наглядно это представлено на рис.2 на примере измерений составов системы TlIn<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>. На примере твердого раствора TlIn<sub>0.96</sub>Dy<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> на зависимости  $\sigma=f(T)$  можно наблюдать проявление слабого (ближнего) магнитного упорядочения с температурой магнитного фазового перехода «магнитный порядок-магнитный беспорядок» при температуре 370 К.

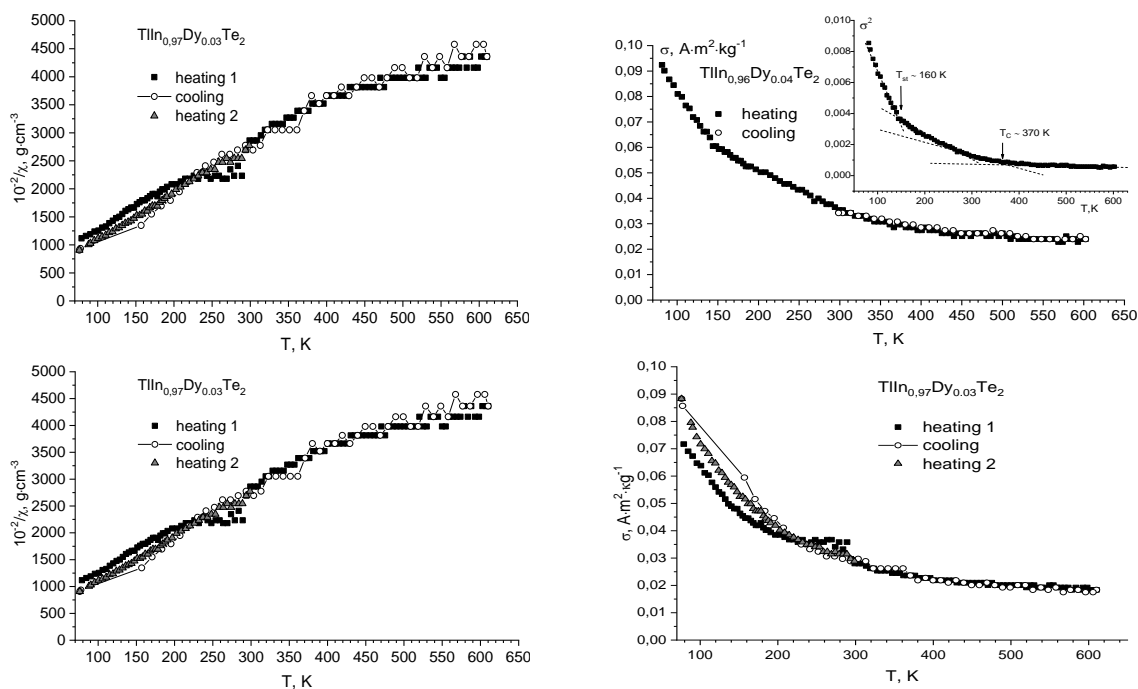


Рисунок 2 - Магнитные характеристики системы TlIn<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабанлы Д.М., Имамалиева С.З., Гаджиева К.И., Тагиев Д.Б. Фазовая диаграмма системы Tl-Te-I в области составов TlI-Tl<sub>2</sub>TeI<sub>6</sub>- I //Журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 4-5. – С. 894-897.
2. Зарбалиев М.М., Годжаев Э.М., Алиев Ф.Ф. Полупроводниковые халькоиндианаты таллия и сплавы на их основе с редкоземельными элементами. Международная научная конференция «Актуальные вопросы прикладной физики и энергетики». Сумгаит, 2018, С 22-27.
3. Янушкевич К.И. / Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости // Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. МВИ. МН 3128-2009, БелГИМ, Минск, 2009.- 19с.



## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В НПО «ФИЗИКА-СОЛНЦЕ»

Пайзуллаханов М.- С. С.<sup>1</sup>, Shermatov J. Z.<sup>1</sup>, Rajamatov O. T.<sup>1</sup>, Nodirmatov E.Z.<sup>1</sup>,  
Макоед И.И.<sup>2</sup>, Лозенко В.В.<sup>3</sup>, Лапотко Н.В.<sup>4</sup>, Римский Г.С.<sup>4</sup>, Соболев В.Р.<sup>5</sup>,  
Янушкевич К.И.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт материаловедения Академии Наук Республики Узбекистан,

<sup>2</sup>Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина, Брест, Беларусь

<sup>3</sup>Институт ядерной и радиационной физики, 200D, Леувен, Бельгия

<sup>4</sup>Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический  
центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению",  
k.yanushkevitch@yandex.by

<sup>5</sup>Государственный педагогический университет им. М.Танка, Минск, Беларусь

### Введение

Интерес к исследованию бариевых ферритов Ва-Fe-О обусловлен их применением в технических устройствах. Имеются публикации о возможности использования таких составов в сочетании с мультиферроиками [1]. Эксперимент показал, что гексаферрит бария ВаFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> является перспективным материалом для поглощения электромагнитного излучения в микроволновом диапазоне. [3,4]. позволяет управлять свойствами ферритов бария. Использование BiFeO<sub>3</sub> в технических устройствах ограничено из-за наличия в его структуре спиновой циклоиды, несоизмерной периоду кристаллической решетки, которая приводит к состоянию практически нулевой намагниченности. Согласно современным представлениям основной причиной нарушения коллинеарности магнитных моментов катионов Fe<sup>3+</sup> является взаимодействие Дзялошинского - Мория [5]. При этом возможны как эффекты возникновения слабого ферромагнетизма, так и проявление ферримагнитного взаимодействия между катионами Fe и катионами переходных 3d-металлов.

Цель работы - изучение кристаллической структуры и магнитных свойств ферритов на основе Ва-Fe-О, Bi-Fe-О, синтезированных в различных условиях, и выявление особенностей магнитных характеристик при отклонении от стехиометрии состава.

### Синтез образцов и методы эксперимента.

Образцы синтезированы методом плавления в камере «большой солнечной печи» и методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах при температурах порядка 1200 К в однозонной печи сопротивления. Изучение кристаллической структуры выполнено в Си K $\alpha$ -излучении в режиме съемки рентгенограмм по точкам при комнатной температуре.

Температурные зависимости удельной намагниченности и магнитной восприимчивости изучены пондеромоторным методом. Погрешность измерений удельной намагниченности  $\pm 0,005 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ , магнитной восприимчивости  $\pm 0,005\cdot 10^{-8} \text{ м}^3\cdot\text{кг}^{-1}$ . Петли магнитного гистерезиса исследованы с использованием оборудования фирмы "Cryogenic LTD".

### Результаты эксперимента

Рентгеновский эксперимент показал, что основной фазой расплава Ва-Fe-О является гексаферрит ВаFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> с параметрами элементарной кристаллической ячейки  $a=0,587 \text{ нм}$ ,  $c=2,314 \text{ нм}$ . Кроме рефлексов основной фазы гексаферрита ВаFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> с на рентгенограмме присутствуют дифракционные рефлексы слабой интенсивности (порядка 15%) фаз ВаFe<sub>15</sub>O<sub>239</sub> и ВаFe<sub>18</sub>O<sub>27</sub>.

На рис. 1 представлена температурная зависимость удельной намагниченности сплава Ва-Fe-О. Присутствие примесных фаз уменьшает температуру магнитного фазового превращения от 740 К. характерного для стехиометрического ВаFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, до ~690 К при наличии примесных фаз ВаFe<sub>15</sub>O<sub>239</sub> и ВаFe<sub>18</sub>O<sub>27</sub>. Следует отметить, что магнитные характеристики расплава, полученного в «большой солнечной печи»,

устойчивы к прогреву до 800 К. Зависимости  $\sigma = f(T)$ , полученные в режиме «нагрев-охлаждение» практически идентичные.

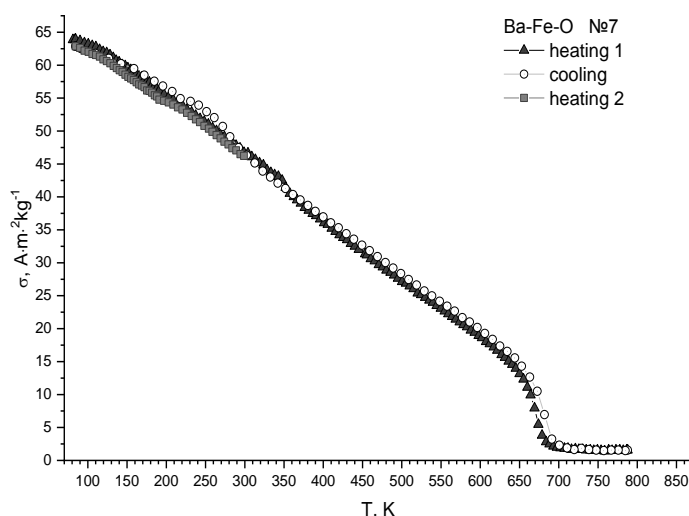


Рисунок 1 - Температурная зависимость удельной намагниченности сплава Ba-Fe-O

Рентгенограммы ферритов висмута, синтезированных обоими методами различаются незначительно. При получении образцов методами твердофазного синтеза образуются вторичные фазы муллитового  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и силленитового  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  типа. Для снижения содержания доли  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  использовано выщелачивание стехиометрического состава шихты: мелко измельченный порошок заливали раствором азотной кислоты (0,7-1,0 М) и перемешивали в магнитной мешалке в течение 1 часа. Затем смесь пропускали через фильтр Шотта для избавления от раствора азотной кислоты и многократно промывали дистиллированной водой, просушивали в муфельной печи при 80°C до полного высыхания. Синтезированы достаточно однородные по составу образцы  $\text{BiFeO}_3$  (Табл. 1)

Синтезирован состав  $\text{BiFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$ , близкий по свойствам к  $\text{BiFeO}_3$ , но позволивший хорошо наблюдать явление разкомпенсации антиферромагнитного упорядочения, свойственного  $\text{BiFeO}_3$ , и появление небольшой величины результирующего магнитного момента, приводящего к изменению значений коэрцитивных полей  $B_c = \mu_0 H_c$  ( $\mu_0$  – магнитная постоянная,  $H_c$  – коэрцитивная сила) частных петель магнитного гистерезиса и абсолютных величин остаточных удельных намагниченностей.

Таблица 1.

Состав	Пространственная группа	Structural parameters and criteria of fit						
		a (нм)	b (нм)	c (нм)		GOF	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)
$\text{BiFeO}_3$	R3c	0,562	0,562	1,369		1.15	17.09	23.01

Форма петель гистерезиса удельной намагниченности образцов (рис.2) указывает на наличие в них различных типов магнитоактивных взаимодействий: wFM, FiM и AFM в магнитной подрешетке, образованной катионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$ . С целью разделения указанных магнитных вкладов осуществлено моделирование с помощью уравнения (1), обобщенного на случай трех магнитных взаимодействий:

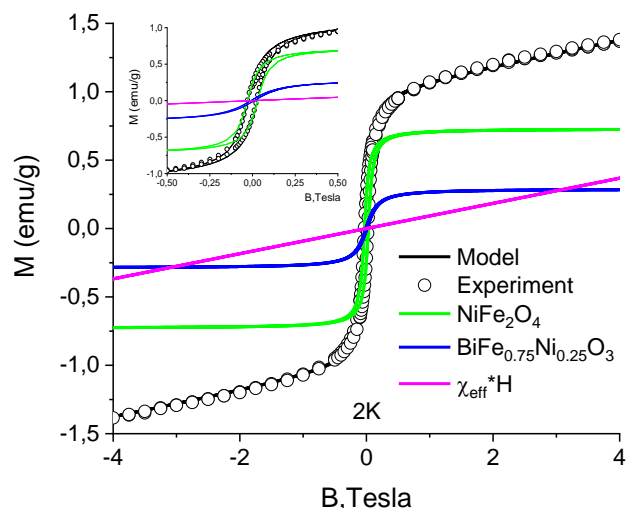


Рисунок 2 - Полевые зависимости величин удельных намагниченностей  $M(B)$  состава  $\text{BiFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$

$$M(H) = \frac{2M_{s1}}{\pi} \tan^{-1} \left[ \frac{H \pm H_{c1}}{H_{c1}} \tan \left( \frac{\pi S_1}{2} \right) \right] + \frac{2M_{s2}}{\pi} \tan \left[ \frac{H \pm H_{c2}}{H_{c2}} \tan \left( \frac{\pi S_2}{2} \right) \right] + \chi_{\text{eff}} H \quad (1)$$

Замещение катионов  $\text{Fe}^{3+}$  катионами 3d - металлов и редкоземельных приводит к подавлению пространственной спин-модулированной структуры и к проявлению магнитного отклика, определяемого коллективным действием различных типов обменных магнитных взаимодействий [7].

#### Выводы

1. Синтез сплавов на основе Ва-Fe-О в большой солнечной печи НПО «Физика солнца» позволяет получать гексаферрит бария с характеристиками, пригодными для изготовления защитных покрытий. .

2. Увеличение удельной намагниченности  $\text{BiFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$  по отношению к результатам, полученным для номинально чистого феррита висмута связано, как с подавлением циклоидальной спиновой структуры, вследствие частичного замещения катионов железа, и с установлением ферромагнитного обменного взаимодействия между соседними ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$ . Результаты расчетов (LSDA+U приближение DFT метода) расчетов зонной структуры позволяют утверждать, что в основном состоянии  $\text{BiFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$  является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.94 eV.

#### СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] A.V. Trukhanov, V.O. Turchenko, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, A.I. Balagurov, I.S. Kazakevich. J. Magn. Magn. Mater. 393, 253 (2015).
- [3] S.B. Narang, I.S. Hudiara. J. Ceram. Proc. Res. 7, 113 (2006).
- [4] A. Kumar, V. Agarwala, D. Singh. Progr. Electromagn. Res. 29, 223 (2013).
- [5] I.A. Sergienko, E. Dagotto, Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskite, Phys. Rev. B 73 (2006) 094434-1 – 094434-5.
- [6] P. Kumar, N. Shankwar, A. Srinivasan, M. Kar, Oxygen octahedra distortion induced structural and magnetic phase transitions in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ceramics, J. App. Phys. 117 (2015) 194103-1–194103-15.
- [7] I.I. Makoed, A.F. Ravinski, A.A. Amirov, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, K.I. Yanushkevich, D.V. Yakimchuk, E.Yu. Kaniukov, Evolution of Structure and Magnetic Properties in  $\text{Eu}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  Multiferroics Obtained under High Pressure, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 489 (2019) 165379-1–165379-10.

## МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ДО 500 КЭ

Каманцев А.П.<sup>1\*</sup>, Кошкидько Ю.С.<sup>1,2</sup>, Гамзатов А.Г.<sup>3</sup>, Алиев А.М.<sup>3</sup>,  
Varzaneh A.G.<sup>4</sup>, Kameli P.<sup>4</sup>, Sarsari I.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт низких температур и структурных исследований ПАН,  
г. Вроцлав, Польша

<sup>3</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>4</sup>Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran  
\*e-mail: kaman4@gmail.com

В настоящей работе исследованы фазовые превращения (ФП) и магнитокалорический эффект (МКЭ) в образцах сплава Гейслера  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$  в сильных магнитных полях до 500 кЭ. Данный сплав демонстрирует мартенситное ФП 1-го рода в области температур 250-280 К и две точки Кюри: при 240 К и 313 К (рис. 1а). Магнитокалорические свойства данного сплава вблизи ФП 1-го и 2-го рода изучались в квазистационарных магнитных полях 18 кЭ и 80 кЭ [1].

В сильных импульсных магнитных полях до 500 кЭ свойства сплава Гейслера  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$  изучались по методике, представленной в [2]. Знак МКЭ будет зависеть от начальной температуры образца сплава. В магнитном поле 200 кЭ при 250-280 К (область гистерезиса ФП 1-го рода) МКЭ будет обратным, а максимальная его величина  $\Delta T = -11,5\text{K}$  достигается при убывании магнитного поля (рис. 1б), при этом наблюдается гигантская необратимость МКЭ – конечная температура образца отличается от начальной на 10 К, что объясняется температурным гистерезисом ФП 1-го рода. При начальных температурах выше ФП 1-го рода МКЭ будет прямым и полностью обратимым с максимальным значением  $\Delta T = 6\text{K}$  при  $T_0 = 320\text{K}$  в магнитном поле 200 кЭ (рис. 1б).

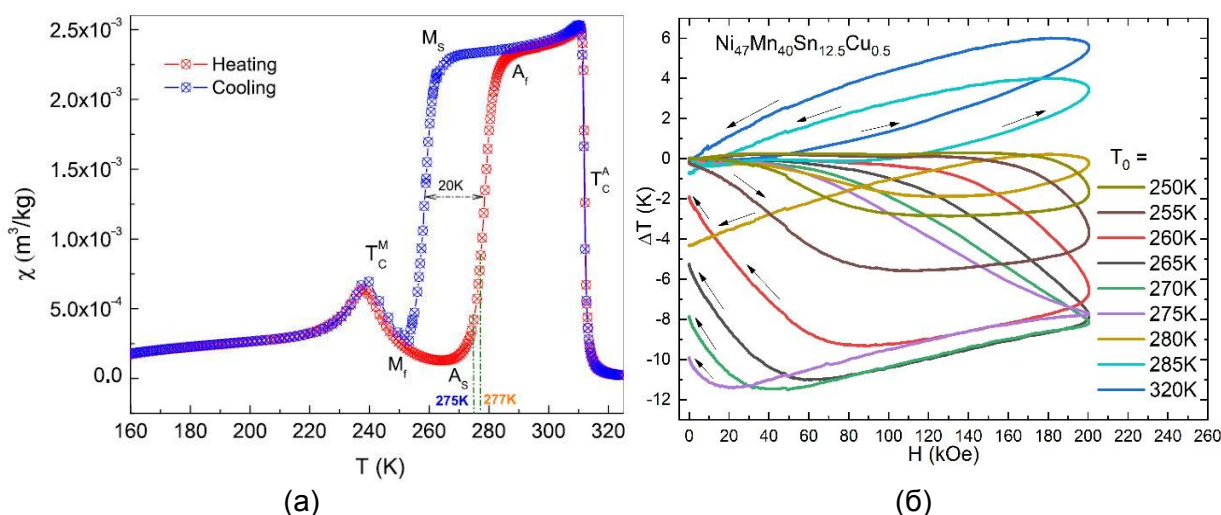


Рисунок 1 - (а) Температурная зависимость действительной части магнитной восприимчивости сплава Гейслера  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$  по переменному току, обозначены характерные температуры мартенситного ФП и точки Кюри. (б) Зависимость МКЭ сплава  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$  от магнитного поля до 200 кЭ при начальных температурах 250-320 К.

**Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 20-58-54006.**

### ЛИТЕРАТУРА

1. A.G. Gamzatov, et al. Applied Physics Letters 113, 172406 (2018).
2. A.P. Kamantsev, et al. Physics of the Solid State 62, 160 (2020).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНА

Колобов Ю.Р.<sup>1,2</sup>, Манохин С.С.<sup>1,2</sup>, Одинцова Г.В.<sup>3</sup>, Бетехтин В.И.<sup>2</sup>, Кадомцев А.Г.<sup>2</sup>, Нарыкова М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kolobov@icp.ac.ru

Одним из перспективных направлений в области создания новых технологий обработки металлических материалов, в том числе медицинского назначения, является поверхностная модификация с использованием концентрированных потоков энергии. В значительной степени избежать этого позволяет активно развиваемый в последнее десятилетие перспективный метод обработки поверхностей металлических материалов лазерными импульсами короткой (пико-, нано- и субнаносекундной) и ультракороткой (субпико- и фемтосекундной) длительности. Развивающиеся при таком воздействии процессы, связанные с изменением рельефа поверхности и фазово-структурными превращениями в тонких приповерхностных (толщиной 1-5  $\mu\text{m}$ ) слоях, позволяют формировать уникальный комплекс физико-химических, механических и других свойств материалов. Известно, что переход от режима абляции материала поверхности к режиму ударно-волновой обработки (лазерная ковка, reepling) позволяет улучшать механические характеристики как подповерхностных, так и приповерхностных слоев материалов до глубины несколько сотен микрометров. Однако вопрос о влиянии наносекундного лазерного облучения на механические свойства титановых сплавов на сегодняшний день мало изучен. В настоящей работе проведено исследование влияния наносекундного лазерного облучения на механические свойства в исходном состоянии крупнозернистого технически чистого титана VT1-0, а также исследование особенностей изменения рекристаллизованной структуры приповерхностного слоя после наносекундного лазерного облучения, и влияния такого слоя на сопротивление усталости.

Обработка поверхности образцов ультрамелкозернистого титана VT1-0 в форме пластин лазерным излучением наносекундной длительности приводит к повышению условного предела выносливости (при базе испытаний  $10^6$  циклов). Установлено, что в тонком (толщиной порядка 2 мкм) подповерхностном слое образцов исходного ультрамелкозернистого титана после воздействия наносекундным лазерным импульсом вместо исходной формируется пластинчатая микроструктура с вытянутыми (преимущественно перпендикулярно поверхности образца) элементами микроструктуры с поперечным размером порядка 300 нм и длиной 2-3 мкм. Изменения микроструктуры в подповерхностном слое в областях вблизи центральной части кратера свидетельствуют о процессах направленной перпендикулярно поверхности образца кристаллизации, расплавленного лазерным пучком тонкого подповерхностного слоя. Причиной благоприятного воздействия лазерного облучения на усталостные свойства образцов ультрамелкозернистого титана может являться формирование упрочненного наноструктурированного подповерхностного слоя, который уменьшает образование поверхностных концентраторов напряжений и затрудняет зарождение трещин.

**Данная работа в основной части, связанной с исследованием ультрамелкозернистой структуры сплава VT1-0 после наносекундного лазерного воздействия, поддержана РФФ (проект № 19-12-00221), и в дополнительной части, связанной с определением параметров рельефа поверхности, выполнена при финансовой поддержке Государственного задания, № госрегистрации АААА-А19-119100800130-0.**

## СЛОИСТЫЙ ЖАРОПРОЧНЫЙ КОМПОЗИТ ИЗ НИОБИЙ-ВАНАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

Прохоров Д.В., Коржов В.П.

*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, РФ, E-mail, korzhov@issp.ac.ru*

По своему назначению конструкционные жаропрочные материалы должны иметь баланс 3-х характеристик – трещиностойкости при комнатной температуре, сопротивления ползучести или жаропрочности и сопротивления газовой коррозии (жаростойкости) в температурном интервале, для которого они предназначены. Но запросы современной промышленности в настоящее время ориентированы на температуры, значительно превышающие 1150–1200°C, где известные сплавы на основе железа и никеля уже не работают вследствие своих низких температур плавления. Кроме этого в материаловедении сложилось суждение, что сплавы (и не только на основе Fe и Ni), получаемые любым из известных плавильных способов, не смогут удовлетворить приемлемый баланс названных свойств. Поэтому в мировой практике стали рассматриваться композитные варианты материалов с металлической или керамической матрицами [1–3]. В этой работе мы рассматриваем композиты с металлической матрицей из Nb-сплавов с ванадием и упрочняющей интерметаллидной фазой с Al.

Ванадий характеризуется высокой твердостью, превосходя сталь, в нормальных условиях он пластичен и легко обрабатывается давлением, в химическом отношении весьма инертен и устойчив против коррозии. При взаимодействии с кислородом на V-поверхности образуется прочная пленка  $V_2O_5$ , которая обеспечивает металлу коррозионную стойкость до температур 650–700°C [4]. Ванадий перспективен для создания сплавов, способных функционировать при более высоких температурах, чем жаростойкие Ni- и Co-сплавы. Установлено, что сплавы V–Nb имели низкую степень пластичности даже при 1300°C и выше. Поэтому можно надеяться у композитов из (Nb–V)-сплавов с интерметаллидным упрочнением получить высокую жаропрочность выше 1200°C и удовлетворительную трещиностойкость при комнатной температуре. В качестве упрочняющей составляющей нами выбраны интерметаллические соединения алюминия.

**Получение слоистых композитов.** Слитки Nb-сплавов с 5, 10 и 15 ат. % V сечением  $\sim 4 \times 15$  мм получали плавкой во взвешенном состоянии. Затем их прокатывали при комнатной температуре до толщины 150 мкм.

Пакеты для диффузионной сварки (ДС) собирали из фольг (Nb–V)-сплавов толщиной 150 мкм и Al-фольг толщиной 12 мкм, чередуя одну фольгу Nb-сплава с двумя Al-фольгами. Конечная расчетная толщина пакета  $\sim 2$  мм. Сварку пакетов осуществляли в камерной установке с графитовым нагревателем до  $\sim 1700^\circ\text{C}$  и максимальной нагрузкой 100 кН. Между наружными поверхностями пакета и пуансонами размещались отрезки ленты «Графлекс». Температуру сварки контролировали (W–Re)-термопарами. Сварку всех пакетов проводили в вакууме  $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст. сначала в течение 1 ч при 500°C и давлении 4,1 МПа, затем 15 мин без давления при 1700°C и 15 мин при той же температуре и давлении 30,6 МПа. Размеры пакета –  $2 \times 20 \times 35$  мм.

**Методика исследования.** Исследования микроструктуры и локальный рентгеновский спектральный выполняли с использованием цифровых электронных сканирующих микроскопов Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230.

Испытания на кратковременную и длительную прочности проводили при температурах от 20 до 1300°C по схеме трехточечного изгиба в камере, совмещенной с испытательной машиной Instron, в Ar высокой чистоты. Жесткость оснастки обеспечивали опоры из жаропрочных керамик на основе силицидов тугоплавких металлов.

Определяли 100-часовую прочность или напряжение, вызывающее деформацию 1% за 100 ч [5]. Характеристики ползучести строили по серии



экспериментов, в которых изменяли деформацию образца под действием возрастающих нагрузок с 10–15 часовой выдержкой при каждой из них. Относительные скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  на участке установившейся ползучести вычисляли по степенному закону зависимости  $\dot{\epsilon}$  от приложенного напряжения  $\sigma$  в изотермических условиях:  $\dot{\epsilon} = \eta(\sigma/\sigma_m)^n$ , где  $\eta$  – константа,  $n$  – показатель степени,  $\sigma_m$  – предел ползучести. При испытаниях на изгиб в условиях установившейся ползучести скорость деформации соответствовала скорости прогиба, которая была связана с нагрузкой  $P$ , прикладываемой к центру образца.

**Микроструктура.** Сплавы Nb–V после выплавки имели однородную структуру твердых растворов ванадия в Nb. Структуры композитов из сплавов с 5 и 15 ат. %V (рис. 1), выглядела как чередование однофазных (Nb, V)-слоев толщиной до 100 мкм со взаимным твердым раствором Nb и V и диффузионных слоев толщиной ~35 мкм, образовавшихся при взаимодействии между слоями (Nb–V)-сплава и алюминия. В нашем случае не однофазные слои состояли из интерметаллидов (Nb,V)<sub>3</sub>(Al,Si) – два слоя толщиной по 5–8 мкм – и (Nb,V)<sub>2</sub>(Al,Si) – один слой темного цвета толщиной ~35 мкм (см. вставку рис. 1,а).

Можно предположить, что ванадий ускорял реактивную диффузию между слоями сплавов Nb–V и алюминия. Так, при одинаковых режимах сварки в композите Nb–5V/Al зона взаимодействия состоит из слоев (Nb,V)<sub>2</sub>Al и (Nb,V)<sub>3</sub>Al, разделенных явными фазовыми границами. В композите Nb–15V/Al она не содержит фазовых границ и состоит только из одного (Nb,V)<sub>3</sub>Al. Композит Nb–10V/Al занимал промежуточное положение.

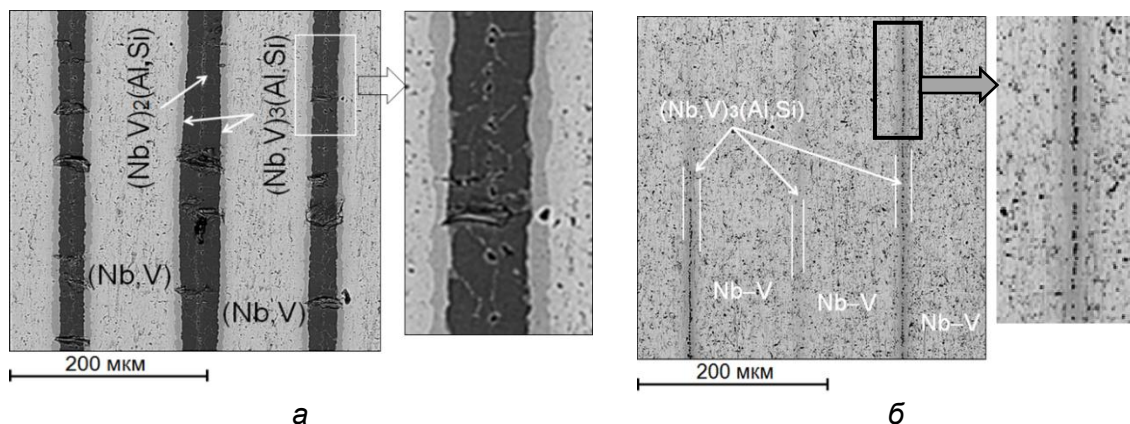


Рисунок 1 - Микроструктура композитов Nb–5V/Al (а) и Nb–15V/Al (б) после ДС

Содержание V в слоях (Nb,V)<sub>3</sub>(Al,Si) было ~0,5% в композите Nb–5V/Al, 3–4% – в Nb–10V/Al и 8% – в Nb–15V/Al. Слои же (Nb,V)<sub>2</sub>(Al,Si) в композициях с 5 и 10 %V содержали ~1 и ~5%V соответственно. Кроме того, в композитах присутствовал весь набор интерметаллидов системы Nb–Al: (Nb,V)<sub>3</sub>(Al,Si), (Nb,V)<sub>2</sub>(Al,Si) и (Nb,V)(Al,Si)<sub>3</sub>, а в композите Nb–15V/Al – лишь не имеющий выраженных границ интерметаллид (Nb,V)<sub>3</sub>(Al,Si), переходящий в «концентрированный» твердый раствор Al в сплаве Nb–V. Отсюда вывод: V может ускорять образование Nb-соединений с алюминием.

**Механические свойства и жаропрочность композитов.** Максимум на кривых напряжение–перемещение соответствовал прогибу без разрушения, равному 400 мкм (рис. 2). Образцы из Nb-сплавов с 5 и 10 ат. %V продолжали изгибаться, не разрушаясь, вплоть до прогиба 700–800 мкм. Прочность монотонно возрастала с повышением содержания ванадия в сплаве Nb–V как при нормальных условиях, так и при 1300°C: с 595 до ~1215 МПа и с 255 до ~400 МПа соответственно (рис. 3). Разрушение композита «при комнатной температуре» имело вязко-пластичный характер.

Экспериментальные зависимости для композитных образцов, которые испытывали на ползучесть при 1300°C представлены на рис. 4. Оценивалась, так



называемая, 100-часовая прочность или величина напряжения, вызывающего в композите деформацию, равную 1% за 100 ч.

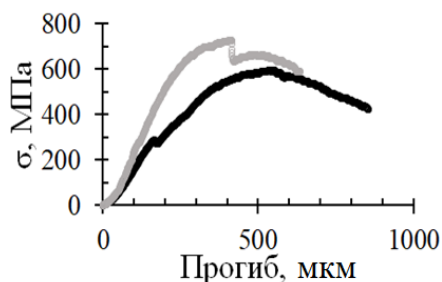


Рисунок 2 - Характерные кривые испытаний на 3-точечный изгиб слоистых композитов при комнатной температуре для композита Nb–5V/Al

Испытания композитов на ползучесть при 1300°C показали такие результаты: величина напряжения, вызывающего в композите деформацию в 1% за 100 ч или, так называемая, 100-часовая прочность композитов на основе сплавов ниобия с 15, 10 и 5%V равнялась соответственно 80, 71 и 63,5 МПа.

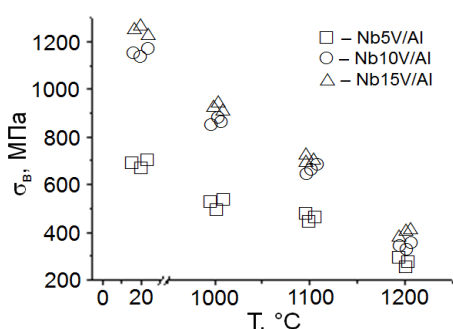


Рисунок 3 - Прочность композитов Nb–V/Al в зависимости от температуры испытаний

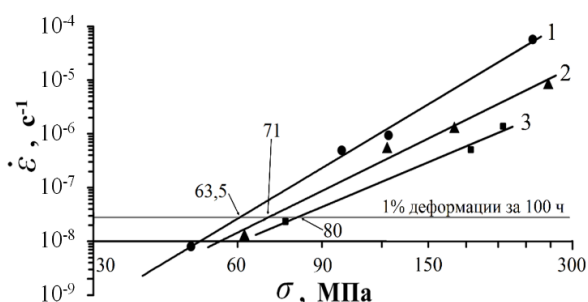


Рисунок 4 - Скорости деформации ползучести в зависимости от напряжения при температуре 1300°C для композитов Nb–5V/Al (1), Nb–10V/Al (2) и Nb–15V/Al (3)

Однако показатели степени  $n$  (от 3,75 до 5,73), угол наклона зависимости скорости деформации ползучести от напряжения композитов – достаточно большие, что указывает на чувствительность исследуемых композитов к прикладываемой нагрузке [5] и может негативно влиять на эксплуатационные свойства материала. Достигнутые результаты по прочности сравнимы с аналогичными данными для высоколегированных эвтектических сплавов системы Nb–Si, но по вязко-пластичным свойствам намного превосходят их.

**Вывод.** Предложенный твердофазный способ получения жаропрочного материала показал обнадеживающие перспективы для получения композитов на основе сплавов системы Nb–V, способных работать при температурах 1300°C и, может быть, выше.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skibin V.A., Saren V.E., Savin N.M., Frolov S.M. Turbomachines: Aeroelasticity, Aeroacoustics, and Unsteady Aerodynamics. M.: Torus Press, 2006, 472 p.
2. Высокотемпературные газовые турбины: Сб. статей ЦИАМ / Под ред. М.Я. Иванова. М.: Торус Пресс, 2010, 304 с.
3. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2012, № 5, с. 19–36.
4. Ефимов Ю.В., Барон В.В., Савицкий Е.М. Ванадий и его сплавы. М.: Наука, 1969, 254 с.
5. Карпов М.И., Прохоров Д.В., Внуков В.И., Строганова Т.С., Гнесин Б.А., Гнесин И.Б., Светлов И.Л. Структура и высокотемпературные механические свойства высоко-углеродистых сплавов на основе ниобия // Деформация и разрушение материалов, 2019, № 5, с. 12–18.

ПОРОШКОВЫЕ НИЗКОМОДУЛЬНЫЕ СПЛАВЫ СИСТЕМ Ti-Zr-Nb, Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr

Алимов И.А.<sup>2</sup>, Юдин С.Н.<sup>1</sup>, Володько С.С.<sup>1,2</sup>, Касимцев А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ООО Метсинтез, Тула, Россия, [metsintez@yandex.ru](mailto:metsintez@yandex.ru)

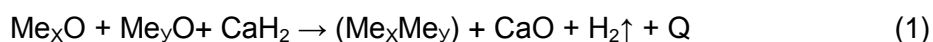
<sup>2</sup>ТулГУ, Тула, Россия, [alimov.iwann@mail.ru](mailto:alimov.iwann@mail.ru)

На сегодняшний день низко модульные сплавы систем Ti-Zr-Nb, Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr являются наиболее перспективными материалами для изготовления имплантатов, поскольку они обладают подходящими характеристиками, такими как низкий модуль упругости, высокая коррозионная стойкость, а также биологической и биомеханической совместимостью с костной тканью [1-3]. Однако иногда требуется изготавливать имплантаты с регулируемым уровнем пористости и сложной конфигурации, что возможно достигнуть использованием аддитивных технологий (АТ). Использование таких технологий при получении готовых изделий (имплантатов) формирует спрос на получение высококачественных порошков низко модульных сплавов на основе титана. На данный момент активно ведутся работы по исследованию структуры и свойств материалов, полученных АТ, что демонстрирует актуальность данной проблемы [4].

В настоящей работе показаны результаты химического, рентгеноструктурного анализов и сканирующей электронной микроскопии порошков тройных сплавов Ti-18Zr-15Nb, Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr (% ат.), полученных гидридно-кальциевым методом.

Гидридно-кальциевый метод относится к металлотермическому способу получения порошков металлов и сплавов, где восстановителем является гидрид кальция, а исходным сырьем оксиды металлов. Суть метода заключается в приготовлении шихты, состоящей из смеси гидрида кальция и оксидов, термической обработке при температуре, не превышающей 1200 °С, с последующей водной и кислотной обработкой продуктов восстановления, сушке и классификации порошка.

Общую реакцию получения сплавов гидридно-кальциевым методом можно представить следующим образом [5]:



где  $Me_xO$  и  $Me_yO$  – трудновосстановимые оксиды переходных металлов.

В таблице 1 представлен химический состав исследованных порошков сплавов. Из таблицы 1 мы видим, что сплавы имеют заданный химический состав по Nb, Ta и Zr. Максимальное отклонение от номинального состава не превышает 0,6 % ат. Следует также отметить, что порошки сплавов, полученные гидридно-кальциевым синтезом, характеризуются относительно низким уровнем примесей внедрения. Однако из-за особенностей метода в порошках наблюдается повышенное содержание водорода. Последующая операция спекания позволяет сократить количество водорода на несколько порядков, а концентрации O, N, C в несколько раз. В случае, когда спекание не требуется, удаление водорода проводится путем вакуумного отжига порошков при температурах разложения гидридов соответствующих металлов.

Таблица 1 – Химический состав синтезированных порошков

Сплав	Осн. элементы, % масс. (% ат.)				Примеси, % масс.				
	Ti	Nb	Ta	Zr	Fe	C	O	N	H
TiZrNb	Осн.	21,9 (14,7)	—	26,6 (18,2)	0,1	0,039	0,15	0,15	0,30
TiNbTa		30,1 (21,4)	17,4 (6,3)	—	0,08	0,10	0,12	0,12	0,41
TiNbZr		33,2 (21,4)	—	8,67 (5,7)	0,07	0,08	0,19	0,07	0,20

Рентгенофазовый анализ исследуемых порошков показал, что сплавы Ti-18Zr-15Nb, Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr, полностью соответствуют  $\beta$ -Ti (тип кристаллической решётки A2). Отражений от других фаз обнаружено не было. Следует отметить, что линии от ОЦК фазы несколько уширены, что, возможно, связано с растворенным водородом.

На рисунке 1 представлена морфология частиц порошков гидридно- кальциевых сплавов Ti-18Zr-15Nb, Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr. Из рисунка 1 видно, что полученные порошки характеризуются фактически одинаковой морфологией: имеются мелкие частички разветвлённого строения с развитой поверхностью и крупные пористые агломераты, образованные несколькими порошинками.

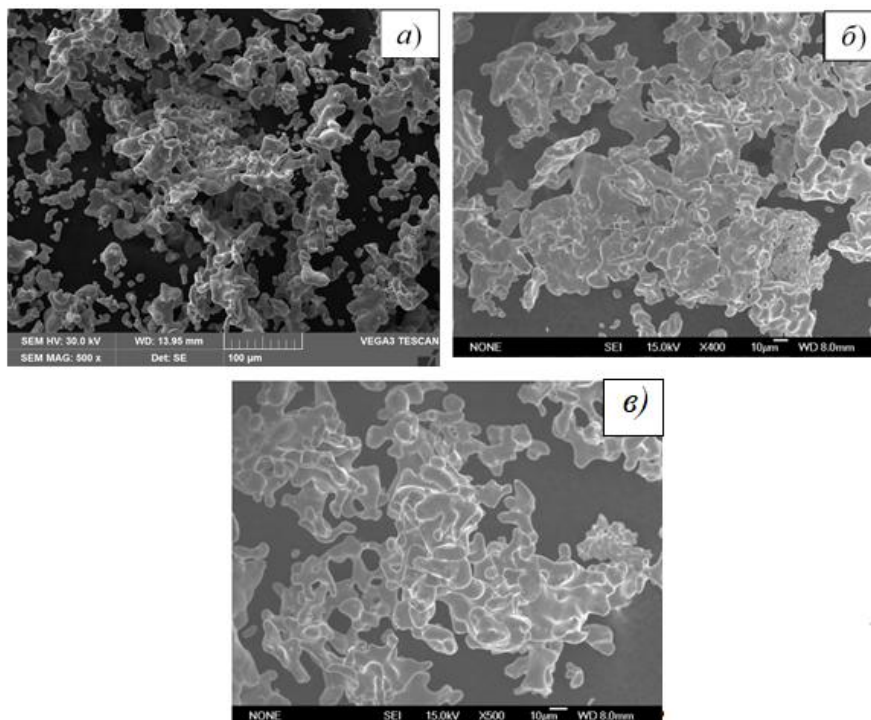


Рисунок 1 - Морфология частиц порошков Ti-18Zr-15Nb (а), TiNbTa (б) и TiNbZr (в)

Таким образом, показано, что гидридно-кальциевым методом, возможно, получать высоколегированные сплавы Ti-18Zr-15Nb, Ti-22Nb-6Ta и Ti-22Nb-6Zr с заданным химическим и фазовым составом и низким уровнем примесей внедрения. Следует так же отметить, что данные порошки можно использовать не только при получении компактных изделий, но и в технологиях аддитивного синтеза изделий сложной формы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Конопацкий А.С., Дубинский С.М., Жукова Ю.С., Инаекян К., Браиловский В., Прокошкин С.Д., Филонов М.Р. Экспериментальный поиск химических составов сверхупругих титановых сплавов с повышенными функциональными свойствами // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2019. - №6. – С. 3 – 9.
2. Kim H.Y., Fu J., Tobe H., Kim J.I., Miyazaki S. Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta Alloys // *Shape memory and Superelasticity.* – 2015. – Vol. 1. - № 2. – P. 107 – 116.
3. Biesiekierski A., Wang J., Gepreel M. A.-H., Wen C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys // *Acta Biomaterialia.* – 2012. – Vol. 8. – P. 1661 – 1669.
4. Zhang, L. C., Attar, H., Calin, M., & Eckert, J. Review on manufacture by selective laser melting and properties of titanium based materials for biomedical applications. 2016. *Materials Technology*, Vol. 31. №2, P 66-76.
5. Касимцев А. В., Левинский Ю. В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. - М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 248 с.

## ДЕФОРМИРУЕМЫЕ ФОЛЬГИ NbC/ZrC, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Коржов В.П., Прохоров Д.В., Рябенко Е.И.

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, РФ,

E-mail, korzhov@issp.ac.ru

В этой работе опробованная нами твердофазная технология получения слоистых и слоисто-волокнистых композитов различного назначения, как-то: сверхпроводящих материалов из соединений  $Nb_3Al$  и  $Nb_3Sn$ , а также из сплава Nb50Ti (1), жаропрочных композитов на основе Mo (2), Nb и многокомпонентных его сплавов с интерметал-лидным упрочнением (3) и упрочнением сапфировыми волокнами (4), композитов со слоистыми структурами из высокоэнтропийных сплавов (4), а также никелида титана, известного как сплав с эффектом памяти формы (5), была использована для нанесения карбидных покрытий на фольги Nb (рис. 1), Ti-сплава с Cr, Mo и Al (рис. 2) и Mo.

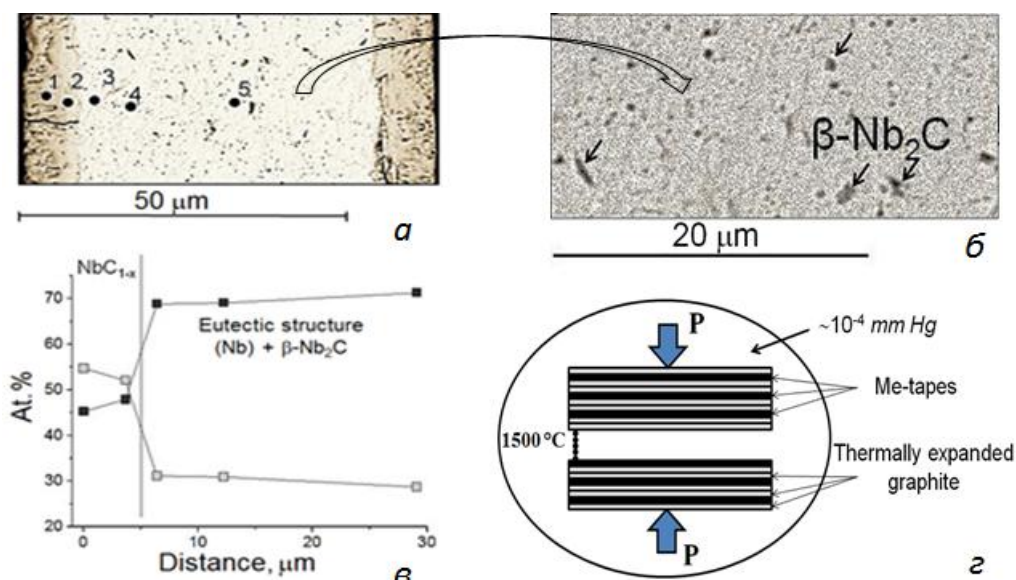


Рисунок 1 - Микроструктура (а и б) и концентрационные профили поперечного сечения Nb-ленты толщиной 60 мкм после твердофазного взаимодействия с лентами ТРГ при 1500°С в течение 1 ч (в) в вакууме: 1–5 – номера спектров. Схематическое изображение пакета и твердофазного получения карбидных покрытий на фольгах металлов и сплавов (г)

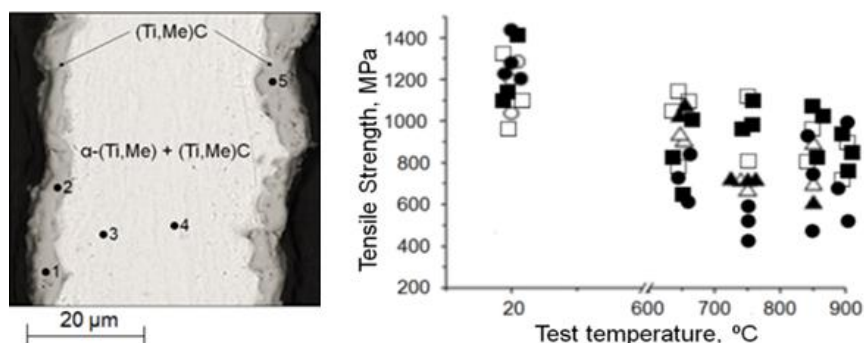


Рисунок 2 - Микроструктура поперечного сечения отрезков ленты из Ti-сплава после ТО под давлением при 1500°С в течение 15 мин под давлением 8 МПа: 1–5 – точки анализа

Рисунок 3 - Значения предела прочности  $\sigma_B$  многослойных композитов из металлических лент ниобия (■, □, ○) и Ti-сплава (●, △, ▲) с карбидными покрытиями после диффузионной сварки (ДС) при 1250°С, 2 ч, 10 МПа в вакууме



Получение твердофазных карбидных покрытий на металлических фольгах имело такое продолжение. Из лент Ti-сплава и лент ниобия с карбидными покрытиями приготавливали многослойные пакеты Ti/CTiC/CTiC... и Nb/CNbC/CNbC..., которые подвергались ДС под давлением, чтобы получить слоистые композиты с карбидным упрочнением. Большой комплекс прочностных испытаний таких композитов на 3-точечный изгиб при комнатной температуре и температурах до 900°C показан на рис. 3. При  $\sim 20^\circ \sigma_B = 1000\text{--}1400 \text{ МПа}$ , в температурном интервале 650–900°C – от 600 до 1100 МПа.

Особый интерес возник по отношению к покрытиям на лентах из сплава Nb–2%Zr (рис. 4). Материал после термической обработки при 1500°C под давлением отличался от других фольг с покрытиями тем, что не имел пограничного карбидного слоя, подобно тому, что уже наблюдали на рис. 1 или 2. Вблизи поверхности и на глубине до 5–7 мкм находились мелкодисперсные выделения карбида с преобладанием циркония  $(Zr,Nb)C = (Zr_{0,91}Nb_{0,20})_{1,11}C_{0,89}$  в «(Nb)-матрице». По мере удаления от поверхности выделения вырастали в линейном размере, вытягиваясь в иглы. А вот матричная фаза сплошь была Nb-карбидом  $(Nb,Zr)C_{1-x} = (Nb_{0,97}Zr_{0,15})_{1,12}C_{0,88}$ , то есть мы имеем композит из 2-х не трещиностойких, но прочных структурных составляющих – матрицы из карбида на основе ниобия и выделений карбида на основе циркония.

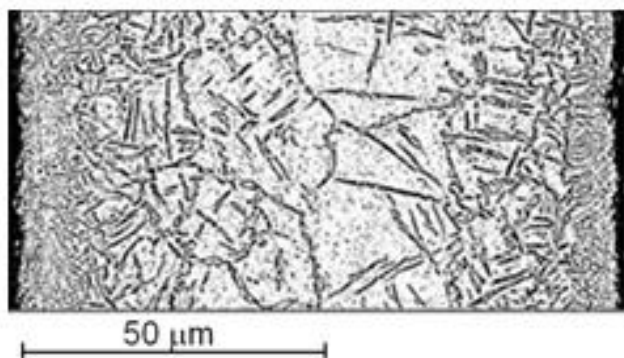


Рисунок 4 - Микроструктура поперечного сечения ленты из (Nb–Zr)-сплава после термической обработки под давлением при 1500°C, 45 мин

Здесь нужно вспомнить, что возникающая проблема трещиностойкости, в связи с наличием в структуре материала хрупких соединений, не считается непреодолимой. Впервые одна из возможностей ее решения была показано уже в 1964 году Cook J. и Gordon J.E. [1] путем торможения трещин на слабой границе раздела хрупких фаз. Эта идея впоследствии использовалась при разработке различных слоистых и волокнистых композитов [2, 3].

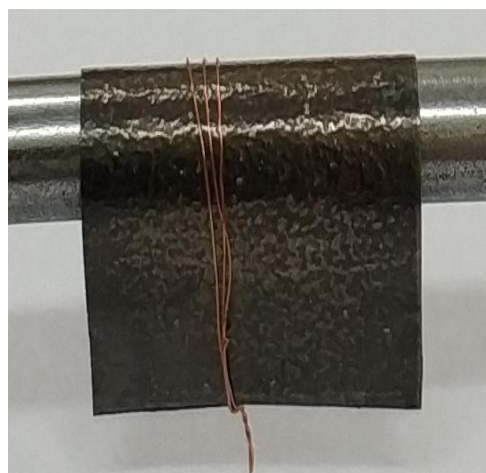
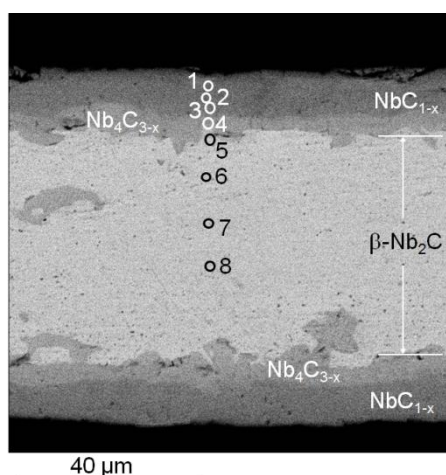


Рисунок 5 - Микроструктура поперечного сечения ленты из ниобия толщиной 60 мкм после термической обработки в атмосфере СО при 1500°C в течение 1 ч при давлении 10 МПа

Рисунок 6 - Демонстрация изгиба Nb-фольги вокруг стального прутка диаметром 6 мм

Поэтому, можно ожидать, что оптимальное совмещение уже полученной структуры через чередование ее, например, со слоями твердых металлических растворов углерода способно будет обеспечить приемлемый уровень трещиностойкости полученного таким образом композита.

Полученный результат имел продолжение с лентой из ниобия (рис. 5). Целенаправленная термообработка её под давлением в пакете с лентами из терморасширенного графита (ТРГ) в атмосфере СО привела к тому, что в Nb-фольге образовался весь известный набор карбидов ниобия. Снаружи фольга покрылась двойными карбидными слоями  $NbC_{1-x}$  и  $Nb_4C_{3-x}$ . Внутренний её массив был из карбида  $\beta-Nb_2C$  (см. рис. 5).

Фольга с такой структурой выдерживала изгибание-навивку вокруг металлического стержня диаметром 6 мм без разрушения (рис. 6).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cook J., Gordon J.E. // Proceedings of the Royal Society, 1964, v. 282, No 8, p. 508.
2. Анищенков В.М., Милейко С.Т. Усталостное разрушение слоистого композита // ДАН СССР, 1978, т. 241, №5, с. 1068–1069.
3. Kolchin A.A., Kiiiko V.M., Sarkissyan N.S., Mileiko S.T. Oxide/oxide composites with fibres produced by using internal crystallization method // Composite Science and Technology, 2001, v. 61, No 7, p. 1079–1082.

## НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СПЛАВАХ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Варюхин В.Н., Малашенко В.В., Малашенко Т.И.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк

Донецкий национальный университет, Донецк

E-mail: [malashenko@donfti.ru](mailto:malashenko@donfti.ru)

Интенсивное внешнее воздействие на различные материалы имеет место как в процессе их обработки (ковка, резка, формовка, лазерная обработка), так и в процессе эксплуатации. Такие воздействия порождают высокоскоростную пластическую деформацию функциональных материалов, которая весьма существенно отличается от квазистатической деформации [1-4]. В ходе высокоскоростного деформирования скорость пластической деформации достигает значений  $10^3 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Развита нами теория динамического взаимодействия структурных дефектов позволяет в рамках единого подхода решить широкий круг задач о высокоскоростной деформации функциональных материалов [5-8]. Механизм диссипации при динамическом взаимодействии со структурными дефектами заключается в необратимом переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее поперечных колебаний в плоскости скольжения.

В рамках развитой нами теории динамического взаимодействия структурных дефектов [5-8] мы можем записать выражение для вклада различных структурных дефектов в динамический предел текучести в следующем виде

$$\tau = \beta n \int d^3 p |p_x| \cdot |\sigma_{xy}(\vec{p})|^2 \delta(p_x^2 v^2 - \omega^2(p_z)),$$

где  $\omega(q_z)$  – спектр дислокационных колебаний,  $n$  – объемная концентрация структурных дефектов,  $\sigma_{xy}(\vec{p})$  – Фурье-образ соответствующей компоненты тензора напряжений, создаваемых дефектом,  $\beta$  – константа, зависящая от упругих модулей кристалла.

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, 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.

Спектр дислокационных колебаний в указанных случаях имеет вид

$$\omega^2(q_z) = c^2 q_z^2 + \Delta^2$$

Здесь  $\Delta$  – щель в спектре дислокационных колебаний. При высокой концентрации атомов второго компонента в бинарном сплаве она формируется благодаря коллективному взаимодействию этих атомов с дислокацией, а ее явный вид находится из уравнения

$$\Delta_d^2 = \frac{nb^2}{8\pi^3 m^2} \iiint d^3 p \frac{p_x^2 |\sigma_{xy}(\mathbf{p})|^2}{\Delta_d^2 + c^2 p_z^2 - p_x^2 v^2}$$

Спектральная щель, обусловленная коллективным взаимодействием атомов второго компонента, имеет вид



$$\Delta = \Delta_d = \frac{c}{b} (n_{0d} \varepsilon^2)^{1/4}$$

При высокоскоростной деформации плотность дислокаций значительно возрастает. Когда она достигает значений  $10^{15} - 10^{16} \text{ м}^{-2}$ , именно междислокационное взаимодействие вносит главный вклад в формирование спектральной щели, которая в этом случае описывается выражением

$$\Delta = \Delta_{dis} = b \sqrt{\frac{\rho M}{m}} = c \sqrt{\frac{2\rho}{\ln(D/l_{dis})}} \approx c \sqrt{\rho}; \quad M = \frac{\mu}{2\pi(1-\gamma)},$$

где  $\rho$  – плотность дислокаций,  $\mu$  – модуль сдвига,  $\gamma$  – коэффициент Пуассона,  $c$  – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле,  $l_{dis}$  – средняя длина дислокации,  $D$  – величина порядка размеров кристалла.

Щель в спектре дислокационных колебаний может возникать также благодаря действию сил изображения при скольжении дислокации параллельно свободной поверхности. Движение краевой дислокации параллельно поверхности кристалла эквивалентно движению пары дислокаций – реальной дислокации и ее изображения. Возникающая в этом случае спектральная щель определяется выражением

$$\Delta = \Delta_s = \frac{b}{l_s} \sqrt{\frac{M}{2m}} \approx \frac{c}{l_s}$$

Здесь  $l_s$  – расстояние от свободной поверхности кристалла до плоскости скольжения дислокации.

В кристаллах, обладающих гигантской магнитострикцией, главный вклад в формирование щели вносит магнитоупругое взаимодействие магнитной системы кристалла с движущейся дислокацией. В этом случае щель в спектре дислокационных колебаний имеет вид

$$\Delta_M = \frac{B_M b}{4c_s} \sqrt{\frac{\omega_M}{\pi m} \ln \frac{\theta_c}{\varepsilon_0}},$$

здесь  $B_M = \lambda M_0$ ,  $M_0$  – намагниченность насыщения,  $\lambda$  – константа магнитоупругого взаимодействия,  $\omega_M = g M_0$ ,  $g$  – гиромагнитное отношение,  $\theta_c$  – температура Кюри. Параметры  $\varepsilon_0$  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.

Теория динамического взаимодействия структурных дефектов позволяет получить, в частности, зависимость динамического предела текучести состаренных двухкомпонентных сплавов от скорости пластической деформации в условиях интенсивных внешних воздействий

$$\tau = K \frac{\dot{\varepsilon}}{1 + (\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_d)^2} + \frac{\eta}{1 + \dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_G} + f \dot{\varepsilon},$$

здесь  $\dot{\varepsilon}$  – скорость пластической деформации,  $K$ ,  $\eta$ ,  $f$  – коэффициенты, зависящие от упругих модулей кристалла.

$$\dot{\varepsilon}_d = \rho b^2 \Delta; \quad \dot{\varepsilon}_G = \rho R b \Delta,$$

где  $\rho$  – плотность дислокаций,  $R$  – средний радиус зоны Гинье-Престона.

Анализ полученного выражения показывает, что график этой зависимости может иметь два минимума и два максимума при выполнении условий

$$1 > (B/B_d) > (b/R)^2.$$

Здесь  $B$  – константа фоннного торможения,  $B_d$  – константа динамического торможения дислокации атомами второго компонента. Первый максимум полученной зависимости соответствует максимальному значению силы торможения дислокации атомами второго компонента. Он имеет место при скорости дислокации  $\dot{\epsilon}_d$ . Именно в этой точке происходит переход от коллективного взаимодействия точечных дефектов с дислокацией к независимым столкновениям с ней. Второй максимум имеет место при дислокационной скорости  $\dot{\epsilon}_G$ . В этой точке сила торможения дислокации зонами Гинье-Престона максимальна и вносит главный вклад в дислокационное торможение.

Нетрудно убедиться, что положения максимумов связаны между собой следующим соотношением

$$\dot{\epsilon}_G = \frac{R}{b} \dot{\epsilon}_d$$

Первый минимум скоростной зависимости находится в точке  $\dot{\epsilon}_1 = \dot{\epsilon}_d \sqrt{B_d/B}$ . В этой точке происходит переход от доминирования торможения дислокации точечными дефектами к доминированию торможения фононами и зонами Гинье-Престона.

Положение второго минимума определяется скоростью  $\dot{\epsilon}_2$

$$\dot{\epsilon}_2 = \rho b \sqrt{\frac{\lambda_G + B_d v_d^2}{B}}; \quad \lambda_G = \mu \frac{n_G b_0^2 R^2 c}{(1-\gamma)^2},$$

где  $\gamma$  – коэффициент Пуассона.

Эта скорость определяет переход от доминирования торможения зонами Гинье-Престона к преобладанию фоннного торможения.

Численные оценки скоростей пластической деформации, определяющих положение экстремумов скоростной зависимости, дают следующие значения:  $\dot{\epsilon}_d = 9 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon}_1 = 3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon}_G = 9 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon}_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tramontina D., Bringa E., P. Erhart, J. Hawreliak, T. Germann, R. Ravelo, A. Higginbotham, M. Suggit, J. Wark, N. Park, A. Stukowski, Tang Y. // High Energy Density Physics.- 2014.- V. 10. P. 9-15.
2. Razorenov S.V. Matter and Radiation at Extremes.- 2018.- Vol. 3, № 4. -P. 145-158.
3. Mayer P. N., Mayer A. E. J. Appl. Phys. 120, 075901 (2016).
4. Smith R. F., J. H. Eggert, R. E. Rudd, D. C. Swift, C. A. Bolme, and G. W. Journal of Applied Physics.-2011.-V. 110.- P. 123515(1-11).
5. В.Н. Варюхин, В.В. Малашенко. Известия РАН. Серия физическая. 2018.- Т. 82, № 9.- С. 37– 42.
6. Malashenko V. V. Physica B: Phys. Cond. Mat. – 2009. – Vol. 404, № 21. – P. 3890-3893.
7. Малашенко В.В. Физика твердого тела. –2020.–Т. 62, № 10. – С. 1683–1685.
8. Малашенко В.В. Письма в ЖТФ. – 2020. – Т. 46, № 18. – С. 39–41.

## ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ СТАРЕЮЩИХ СПЛАВОВ Ti-Ni С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ МЕТОДОМ МНОГООСЕВОЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Комаров В.С.<sup>1,2,3</sup>, Хмелевская И.Ю.<sup>2</sup>, Карелин Р.Д.<sup>1,2</sup>, Юсупов В.С.<sup>1</sup>,  
Кавалла Р.<sup>3</sup>, Прокошкин С.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Россия

<sup>3</sup> Технический университет Фрайбергская горная академия, Германия  
[vickomarov@gmail.com](mailto:vickomarov@gmail.com)

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе Ti-Ni входят в число перспективных, активно развивающихся функциональных материалов. Благодаря своим уникальным свойствам они находят широкое применение в различных отраслях техники и медицины. Интенсивная пластическая деформация (ИПД) является одним из наиболее эффективных способов повышения специальных свойств СПФ Ti-Ni. С её помощью в данных сплавах можно сформировать ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру, обеспечивающую существенное повышение свойств. Настоящее исследование является продолжением работ, где была показана эффективность использования ИПД по схеме *MaxStrain* с целью измельчения структуры и повышения комплекса функциональных свойств нестарееющего эквиаомного сплава Ti-50,0 ат.% Ni.

В данной работе деформацию стареющего СПФ, содержащего 50,7 ат.% Ni, проводили в изотермических условиях по схеме *MaxStrain*, которая заключается в чередовании сжатия образца по двум взаимноперпендикулярным осям. Температурные интервалы мартенситных превращений оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Структуру исследовали рентгенографически и электронномикроскопически. Обратимую деформацию определяли термомеханическим методом по схеме изгиба.

В работе показана возможность применения деформации по схеме *MaxStrain* при деформационно-температурных условиях, характерных для формирования структуры, близкой к нанокристаллической и определены критические режимы деформации, сопровождающиеся возникновением трещин. В стареющем СПФ Ti-Ni это происходит при температуре деформации 330 °C со степенью  $\epsilon = 9,5$ .

Понижение температуры квазинепрерывной изотермической деформации объемных образцов стареющего СПФ Ti-Ni при температурах 350 - 330 °C со степенью накопленной деформации  $\epsilon = 6,6 - 9,5$  привела к формированию УМЗ структуры, со средним размером элементов менее 100 нм. Данная структура позволила увеличить значения полной обратимой деформации с 4 до 12 % по сравнению с рекристаллизованной структурой после контрольной обработки.

Последеформационный отжиг (ПДО), необходимый для задания рабочей («вспоминаемой») формы готовому изделию из СПФ Ti-Ni, после *MaxStrain* деформации приводит к дисперсионному твердению сплава и как следствие некоторому повышению (на 0,3 - 0,7 %) значений полной обратимой деформации.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60090.**

## РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ЦЕМЕНТИРОВАННЫХ СЛОЕВ ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВОВ

Покоев А.В., Суринский К.Д.

Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия  
e-mail: a.v.pokoev46@mail.ru; Surinskykd@gmail.com

Представлены результаты исследования образцов из модельных цементированных слоев технически чистого железа и модельных сплавов (содержание углерода 0,08 вес. %), изготовленных для проведения экспериментов со строго контролируруемыми параметрами цементации. Цементацию образцов вели в твердом карбюризаторе при температуре 930 °С; время цементации 30 и 120 мин. Часть образцов после цементации закаливали быстрым погружением в воду при комнатной температуре, вторую – охлаждали на воздухе вместе с печью. Поперечные шлифы цементированных слоев образцов исследовали методами металлографии, микротвердости, рентгенофазового, микрорентгеноспектрального анализа и математическое моделирование распределения интенсивности дифракционного отражения характеристической рентгеновской линии поликристаллического образца, подвергнутого диффузионному насыщению примесью (углерода в феррите) в изотермических условиях [1].

Предложена методика расчёта коэффициента объемной диффузии на  $K_{\alpha 1}$  Ag и Co-излучениях, основанная на связи характерных точек распределения интенсивности с глубиной диффузии. Микрорентгеноспектральным анализом с применением усреднения по площади исследована форма концентрационного распределения углерода по глубине цементированного слоя. Получена кривая, свойственная случаю диффузии из постоянного источника.

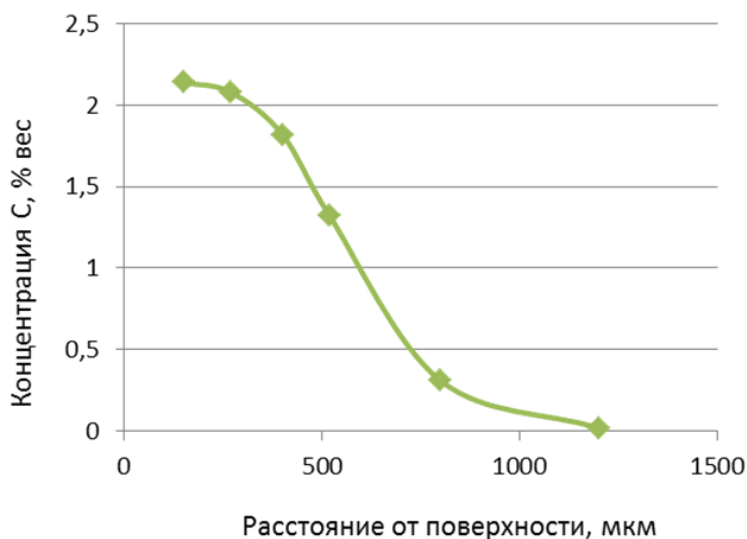


Рисунок 1 - Распределение концентрации углерода по глубине слоя цементации

Съемка в Co  $K_{\alpha 1}$ -излучении от плоскости (310) удается определить тип постоянного источника:  $c_0$  - точка уверенной принадлежности, лежащая на концентрационной кривой углерода  $c(x,t)$  (которое близко к линейному). Если тип постоянного источника

$$c(x,t) \cong c_0(1 - x/\sqrt{\pi Dt}), \quad (1)$$

то  $c_0 \cong 0,022$  отн. вес. долей углерода (соответствует  $c_0 \cong 0,095$  отн. ат. долей  $\cong 9,5$  ат. %).

Численное моделирование [2] и формула (1) позволяет определить коэффициент диффузии углерода в железе по формуле:

$$D = \left[ \ln \frac{I_p(\vartheta_A)}{I_{m0}} \right]^2 / (13,25 \mu_A^2 k_A^2 t), \quad (2)$$

где  $I_p(\vartheta_A)/I_{m\infty}$  – отношение интенсивности формы рентгеновской линии (ФРЛ) в определенной точке к интенсивности линии полубесконечного образца (что положено в основу установления количественной связи ФРЛ и коэффициентом диффузии),  $\mu_A$  – коэффициент линейного ослабления рентгеновских лучей,  $k_A$  – коэффициент пути луча в образце в дифрактометрической схеме измерений, равный  $k_A=2/|\sin(\vartheta_0)|$ ,  $\vartheta_0$  – начальный угол первого порядка отражения Вульф-Брегговской дифракции,  $t$  – время цементации, которое оказывается равным  $D=1,2 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. При сравнении с литературными данными быстрое охлаждение закалки в воду образцов после цементации даст  $D_{эксп}(922^\circ)=2,2 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с [3].

Съемка в Ag  $K_{\alpha 1}$ -излучении на третьем порядке отражения по формулам количественного фазового анализа позволила провести фазовый состав цементированных слоев железа.

Результаты послойного рентгенофазового анализа в излучениях Co  $K_{\alpha 1}$  и Ag  $K_{\alpha 1}$  позволили изучить особенности распределения фаз по глубине образцов с быстрым охлаждением после закалки в воду после цементации. Комплексом количественных методов установлено, что структура цементированных слоев многофазна, количественное соотношение фаз существенно зависит от глубины залегания, а распределение концентрации углерода неоднородно по фазам. Сравнение результатов анализа, проведенного на различных излучениях, показывает сходный характер распределения остаточного аустенита по глубине слоя.

Применение коротковолнового Ag  $K_{\alpha 1}$ -излучения для рентгеновской диагностики позволяет прогнозировать информацию о структуре, фазовом и углеродном составе цементированных слоев железных сплавов.

Даны рекомендации для развития технологий изготовления машин и устройств с использованием цементированных деталей из железных и других сплавов для авиационно-космической, автомобильной, машиностроительной и нефтегазовой промышленности.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов: Справочник. – М.: Машиностроение, 1979. – 134 с.
2. Волков В.В., Покоев А.В. Российская Федерация. Свидетельство о регистрации программы DiffProfile №2015614323. Дата государственной регистрации в реестре программ для ЭВМ 15 апреля 2015 г.
3. Neumann G., Tuijn C. Self-diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals: Handbook of Experimental Data / Pergamon is an imprint of Elsevier / First edition 2009/ ISBN: 978-1-85617-511-1.

## О ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ НА ДВУМЕРНОЙ СИММЕТРИЧНОЙ РЕШЕТКЕ-КОЛЬЧУГЕ

Яшина М.В., Таташев А.Г., Савченкова Ю.С.

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет,  
Москва, Россия, yash-marina@yandex.ru, a-tatashev@yandex.ru

### 1. Введение

Класс динамических систем, названный контурными сетями, был разработан А.П. Буслаевым. Аналогии между контурными сетями, с одной стороны, и, с другой стороны, понятиями и явлениями, относящимися к науке о материалах [1–4], позволяют предполагать, что контурные сети могут найти приложения при исследовании кристаллических структур и физических процессов на этих структурах. Аналитические результаты для контурных сетей получены, например, в [5–8]. Контурная сеть с двумерной периодической структурой названа кольчугой.

Основная цель работы выявить аналогии между контурными сетями и процессами на кристаллических структурах.

### 2. Сведения о кристаллических структурах

Структура большинства кристаллических тел представляет собой кристаллическую решетку [1], которая описывается трансляционной симметрией, задаваемой с помощью базисных векторов. Структура решетки не изменяется при параллельных переносах (трансляциях) на вектор, который является линейной комбинацией базисных векторов с целочисленными коэффициентами, рис. 1. На кристаллической структуре задаются также периодические функции, характеризующие физическое состояние атомов, например, их электромагнитные свойства.

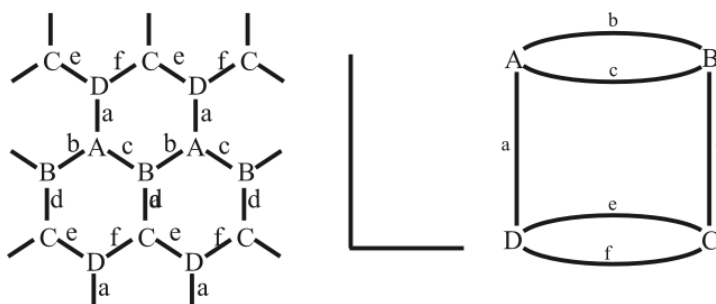


Рисунок 1 - Задание трансляционной структуры [2].

Ряд существенных результатов в исследовании кристаллических структур с помощью разрабатываемых математических подходов был получен японским математиком Т. Сунадой [2–4]. Среди его работ есть работы в соавторстве с М. Котани. Установлены определенные условия, которым должны удовлетворять кристаллические решетки известных веществ. Обнаружено, что некоторые гипотетические структуры также удовлетворяют математическим условиям, выполнение которых свойственно структурам реальных веществ. На этом основании предсказана возможность создания материалов, соответствующих этим гипотетическим структурам. В ряде работ Т. Сунады и М. Котани изучается случайное блуждание частиц на кристаллической решетке [4]. В металле магнитное поле вызывает перераспределение электронов между состояниями с различными ориентациями спина. Если система ведет себя так, как если бы все магнитные моменты спинов были ориентированы параллельно и направлены одинаково, то твердое тело является ферромагнетиком [1]. Даже в отсутствии магнитного поля ферромагнетику соответствует большая величина намагниченности. Если же направление молекулярного поля в каждом узле решетки противоположно направлению средней намагниченности близлежащих спинов, то спины электронов, располагающиеся в соседних атомах, имеют противоположные направления

(антиферромагнитная система). Для приближенного описания ферромагнитной или антиферромагнитной системы может использоваться модель Изинга, в соответствии с которой энергетические уровни системы зависят от взаимодействия соседних атомов, причем более сильной является сила взаимодействия атомов электромагнитной системы. Модель Изинга может использоваться для описания сплава металлов, для которого в каждом узле решетки находится атом одного из двух элементов. Определенное значение температуры соответствует точке перехода, выше которой сплав разупорядочен.

### **3. Контурные сети. Кольчуги. Связь контурных сетей с кристаллическими решетками**

Контурная сеть содержит решетку, разбитую на замкнутые последовательности ячеек (контур). По контуру перемещаются по заданным правилам частицы. Соседние контуры имеют общие точки (узлы). Порядок прохождения частицами общих узлов задается определенными правилами (детерминированными или стохастическими). В общем случае контурной системы может предусматриваться возможность перехода частицы на другой контур. Основной исследуемой характеристикой контурной сети является средняя скорость частиц (кластеров) с учетом задержек. После момента повторения какого-либо состояния будет периодически повторяться некоторая последовательность состояний (реализуется цикл). Средняя скорость может зависеть от начального состояния системы и номера контура. Основными задачами является нахождение спектра значений средних скоростей, исследование вида циклов. Аналитические результаты получены для двухконтурных систем и контурных сетей с одномерными (замкнутые и открытые цепочки контуров) и двумерными (тороидальные, прямоугольные, сотовые) структурами. Контурные сети с тороидальной системой контуров (колец), каждый из которых имеет общие узлы с четырьмя соседними, называются замкнутыми кольчугами. Контурные сети с прямоугольной структурой (крайние контуры имеют общие узлы менее чем с четырьмя контурами) называются открытыми кольчугами. Рассматриваются кольчуги с сонаправленным (для пары соседних контуров на одном из этих контуров осуществляется движение против часовой стрелки, а на другом — по часовой стрелке) и с однонаправленным (движение против часовой стрелки). Для рассматривавшихся четырех видов кольчуги характер поведения системы на цикле и вид спектра скоростей существенно различается. В общем случае средняя скорость частицы зависит от начального состояния системы и различна для разных контуров. В стационарном режиме множество всех контуров оказывается разбитым на подмножества таких, что для каждого контура, принадлежащего этому подмножеству, средняя скорость частицы контура одна и та же. Для замкнутой кольчуги с сонаправленным движением средняя скорость частицы в стационарном режиме принадлежит дискретному спектру, которому принадлежит количество значений, растущее с увеличением размера кольчуги. Для стационарной кольчуги с однонаправленным движением характерно наличие блоков размера  $2 \times 2$  таких, что на каждом контуре блока частица неподвижна (блок находится в состоянии коллапса), при этом на каждом контуре, не принадлежащем ни одному из этих блоков, частица движется без задержек (свободное движение). Перечислим аналогии между вопросами, относящимися к контурным сетям, и вопросами теории кристаллических структур: 1) Цепочки контуров и кольчуги представляют собой регулярные периодические структуры, как и кристаллические решетки. 2) Для соседних атомов твердого тела имеет место перекрытие орбит электронов этих атомов, чем обусловлен характер взаимодействия этих атомов. Аналогично в контурных сетях соседние контуры имеют общие узлы, через которые динамика состояний одного контура влияет на динамику состояний соседнего контура. 3) Одной из задач исследования кристаллических структур является исследование случайного блуждания на кристаллической решетке. Движение частиц на контурной сети также представляет собой случайное блуждание частиц, но с дополнительными ограничениями на возможность перемещения частицы, учитывающими состояние соседнего контура. 4) При описании как кристаллических структур, так и контурных сетей может использоваться алгебраическая терминология. Например, цикл контурной сети может



интерпретироваться как подалгебра универсальной алгебры, элементами которой являются состояния контурной сети, причем на этой алгебре задана единственная унарная операция, означающая переход от текущего состояния сети к следующему. 5) Бинарная цепочка контуров, т.е. цепочка, на каждом контуре которой имеются две ячейки, одна частица и два узла, которые располагаются между ячейками, имеет аналогии с одномерной моделью Изинга. В контурной сети каждый контур находится в одном из двух состояний — «спин вверх» и «спин вниз». Каждая вершина модели находится в одном из двух состояний — «частица в верхней ячейке», «частица в нижней ячейке». Бинарная цепочка — наиболее подробно изученный частный случай цепочки контуров. Для модели Изинга аналитическое решение известно для одномерного варианта. 6) Кольчуга имеет двумерную прямоугольную или тороидальную структуру как и двумерная модель Изинга. 7) В двумерной модели Изинга для ферромагнитной системы во всех вершинах спины направлены одинаково. Аналогично одинаково направление движения частиц на всех контурах. 8) В двумерной модели Изинга для антиферромагнитной системы спины электронов в атомах, соответствующих соседним вершинам, направлены противоположно. Аналогично для кольчуги с сонаправленным движением, противоположны направления частиц, находящихся на соседних контурах. 9) В модели Изинга для сплава распределение спинов при изменении температуры конфигурация спинов изменяется и достигается конфигурация, соответствующая новому стационарному состоянию. Начальное состояние кольчуги задается произвольным образом и через некоторое время достигается стационарный режим.

#### 4. Заключение

Отмечены связи понятием контурной сети и задачами исследования контурных сетей с задачами исследования структур кристаллических решеток и связанных с кристаллическими решетками физических процессов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. – 472 с.
2. Sunada T. Lecture on topological crystallography. Japanese Journal of Mathematics, 2012, vol. 7, pp. 1–39. DOI:10.007/s11537-012-1144-4.
3. Sunada T. Topological crystallography with a view towards discrete geometric analysis, Springer, 2013. ISBN 978-4-431-54177-6.
4. Kotani M., Sunada T. Albanese maps and off diagonal long time asymptotics for the heat kernel. Comm. Math. Phys., 2000, vol. 2000, pp. 633–670.
5. Buslaev A.P., Tatashev A.G., Yashina M.V. Qualitative properties of dynamical system on toroidal chainmail. Proc. of the Int. Conf. NAAM13 Rhodes Island, Greece (2013), 1558, 1144.
6. Kozlov V.V., Buslaev A.P., Tatashev A.G., Yashina M.V. On synergy of total connected flows on chainmails. Proceedings of the Int. Conf. CMMSE'14, Costa Ballena, Rota, Cadiz (Spain). July 3rd-7th, 2014.
7. Fomina M.J., Tolkachev D.A., Tatashev A.G., Yashina M.V. Cellular automata as traffic models and spectrum of two-dimensional contour networks open chainmail. Proceedings of the 2018 International Conference «Quality Management, Transport and Information Security, Information Technologies», IT and QM and IS, 2018, no. 8525079, pp. 435–440.
8. Kuteynikov I.A., Tatashev A.G., Yashina M.V. On properties of closed/open two-dimensional network-chainmail with different rules of particle movement. Periodicals of Engineering and Natural Sciences, 2019, vol. 7, no. 1, pp. 447–457. DOI: 10.21533/pen.v7i1.340.g288.

## **КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ (Fe,Ni)-B-P-Si-C**

**Занаева Э.Н., Базлов А.И., Милькова Д.А., Чурюмов А.Ю., Иноуэ А.**  
*НИТУ «МИСус», Москва, Россия,  
zanaeva@misis.ru*

На сегодняшний день, известно что легирование никелем аморфных и кристаллических материалов на основе железа является эффективным способом получения магнитомягких материалов с низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью, что подтверждается разработкой сплавов типа пермаллой [1,2]. Кроме того аморфные сплавы на основе железа и содержащие в составе никель обладают одновременно магнитомягкими свойствами, высокой коррозионной стойкостью [3], пластичностью при сжатии [4,5], улучшенной стеклообразующей способностью. Ранее отмечалось, что содержание элементов металлоидов существенно влияет на процесс кристаллизации аморфных железоникелевых сплавов. Установление особенностей кристаллизации новых составов сплавов характеризует термическую стабильность аморфной фазы и, соответственно, является важным элементом технологического процесса производства промышленных изделий из новых материалов. На основании этого в работе проведены исследования процессов кристаллизации новых сплавов системы Fe-Ni-B-P-Si-C с разным содержанием никеля в условиях изохорного нагрева и изотермической выдержки. Исследования структуры проведены с помощью методов рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Термический анализ проведен методом дифференциальной сканирующей калориметрии в условиях изохорного нагрева и изотермической выдержки.

В ходе работы были получены металлические ленты из сплавов  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$  где  $x=0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$  с аморфной структурой. По результатам работы получено, что наилучшим комплексом магнитомягких свойств в состоянии после спиннингования обладает сплав  $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ :  $M_s = 0,8$  Тл,  $H_c = 4,8$  А/м,  $\mu_e = 7400$  при 1 кГц, что обусловлено спонтанному развитию однородной неупорядоченной атомной конфигурации с меньшим уровнем внутренних напряжений в связи с тем, что аморфные сплавы с большой областью переохлажденной жидкости имеют более однородное распределение областей среднеупорядоченных атомных конфигураций.

Термическая стабильность аморфной фазы и переохлажденной жидкости также связана с изменением кристаллизующихся фаз. Частичное замещение железа никелем приводит к изменению кристаллизующихся фаз: вместо фазы  $\alpha(\text{Fe},\text{Si})$  с повышением содержания никеля начинает выделяться твердый раствор  $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ . На второй стадии кристаллизации в сплавах  $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$  и  $(\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,6})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$  выделяется смесь  $(\text{Fe}_3\text{Ni}_3(\text{B},\text{C}) + \text{Fe}_4\text{P} + \text{Ni}_5\text{P}_2)$ , в составе которой четырехкомпонентная фаза и соединение с крупной элементарной ячейкой Ni-P с гексагональной структурой ( $a = 1,32$  нм,  $c = 2,45$  нм), требующие для формирования дальнедействующих атомных перегруппировок.

Кинетический анализ реакции кристаллизации в условиях изохронного нагрева и изотермического отжига, проведенный с использованием моделей Киссинджера и Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова соответственно, показал, что энергия активации кристаллизации в первом случае уменьшается с увеличением содержания Ni, поскольку кристаллизация всегда происходит из состояния переохлажденной жидкости. Во втором случае, при отжиге  $E_a$  показывает наибольшую величину для

сплава  $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ , поскольку кристаллизация начинается в аморфной фазе при температурах ниже  $T_g$  и сплав с наибольшей областью переохлажденной жидкости также обладает наивысшей ее стабильностью даже в аморфном состоянии.

Показано, что аморфизация и наличие области переохлажденной жидкости наблюдаются даже в доэвтектических сплавах системы Fe-Ni-B-P-Si-C, что приводит к первичному выделению твердого раствора  $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ . Установлено, что введение никеля приводит к появлению области переохлажденной жидкости при нагреве сплавов, которая увеличивается с увеличением содержания никеля до 43 К в сплавах  $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$  и  $(\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,6})_{79}\text{B}_{12}\text{P}_5\text{Si}_3\text{C}_1$ . Формирование широкого интервала существования переохлажденной жидкости в новых сплавах связано с оптимизацией химического состава.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hwang J., Lee H., Yi S. Formation and Magnetic Properties of Nanocomposites in Rapidly Solidified  $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{41.7}\text{C}_{7.5}\text{Si}_{4.5}\text{B}_{3.9}\text{P}_{0.9}$  (at%) Ribbons // *Met. Mater. Int. The Korean Institute of Metals and Materials*, 2019. Vol. 25, № 1. P. 1–8.
2. Waeckerlé T. et al. Evolution and recent developments of 80%Ni permalloys // *J. Magn. Magn. Mater. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 505, № March. P. 166635.
3. Pang J. et al. FeNiSiBP glassy alloys with tunable and attractive magnetic performance // *J. Non. Cryst. Solids. Elsevier*, 2017. Vol. 471, № June. P. 238–242.
4. Zhou J. et al. Ductile FeNi-based bulk metallic glasses with high strength and excellent soft magnetic properties // *J. Alloys Compd. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 742. P. 318–324.
5. Chang C., Shen B., Inoue A. FeNi-based bulk glassy alloys with superhigh mechanical strength and excellent soft-magnetic properties // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89, № 5. P. 2004–2007.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ EuTbCuSe<sub>3</sub>

Григорьев М.В.<sup>1</sup>, Молокеев М.С.<sup>2,3,4</sup>, Русейкина А.В.<sup>1</sup>, Чернышев В.А.<sup>5</sup>,  
Киселев К.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия, a.v.rusejkina@utmn.ru

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск,  
Россия, msmolokeev@mail.ru

<sup>3</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>4</sup>Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск,  
Россия

<sup>5</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, vchern@inbox.ru

По данным порошковой рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура впервые синтезированного селенида EuTbCuSe<sub>3</sub>.

Рентгенографические исследования проведены при температуре 298 К на дифрактометре ДРОН 7 (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр). Порошковый образец готовили путем растирания с добавлением октана в агатовой ступке. Рентгенограмма снята в интервале углов дифракции  $10^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$ . Размер шага  $2\theta$  составлял  $0,02^\circ$ , экспозиция 16 с. Параметры элементарной ячейки определялись с помощью программы ITO. Анализ законов погасания показал, что соединение относится к пр. гр. *Pnma* (для отражений общего типа *hkl* никаких систематических погасаний не наблюдалось - ячейка примитивная; для отражений частного типа - *0kl*:  $k+l=2n$ ; *hk0*:  $h=2n$ ; *h00*:  $h=2n$ ; *0k0*:  $k=2n$ ; *00l*:  $l=2n$ ). Уточнение по методу Ритвельда было выполнено с использованием пакета TOPAS 4.2. Анализ рентгенограммы показал отсутствие примесных фаз. Уточнение было стабильным и дало низкие R-факторы:  $R_{wp}=5,42\%$ ,  $R_p=4,13\%$ ,  $R_{exp}=4,26\%$ ,  $\chi^2=1,27$ ,  $R_B=1,22\%$ . Кристаллы соединения EuTbCuSe<sub>3</sub> ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*, параметры э.я.:  $a=10.60191(15)$  Å,  $b=4.08394(5)$  Å,  $c=13.3915(2)$  Å. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные в рамках DFT с функционалом B3LYP  $a=10.5823$  Å,  $b=4.0787$  Å,  $c=13.3143$  Å коррелируют с экспериментальными значениями.

Измерение спектра диффузного отражения соединений EuTbCuSe<sub>3</sub> проводилось на спектрофотометре Shimadzu UV-2600, оснащенный приставкой ISR-2600Plus с детекторами: фотоэлектрический умножитель ФЭУ типа R-928 и InGaAs. Диапазон измеряемых длин волн составляет от 220 нм до 1400 нм. Съёмку проводили стандартным методом, в качестве эталона использовали сульфат бария (99,8%). Из графика Кубелки-Мунка оценено значение ширины запрещенной зоны, которое составило 1.89 эВ (рис. 1). Расчетное значение ширины запрещенной зоны, полученное в рамках DFT с функционалом B3LYP составляет 2.34 эВ.

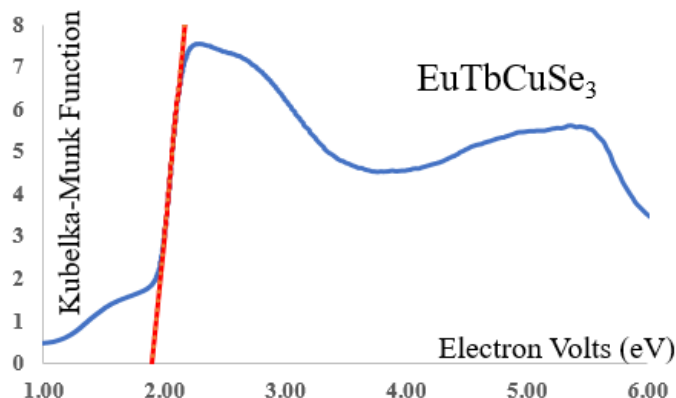


Рисунок 1 - Функция Кубелки-Мунка

**ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ  
НА ПРОЦЕСС ФАЗООБРАЗОВАНИЯ  
В СОСТАРЕННОМ АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Al-Si-Cu-Fe**

**Осинская Ю. В., Покоев А. В., Магамедова С.Г., Иванов К.А.**

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», Самара, Россия, ojv76@mail.ru*

В настоящее время достоверно установлено, что на процесс упрочнения стареющих закаленных сплавов существенным образом влияют внешние воздействия – пластическая деформация, статическое и динамическое давление, ультразвуковое воздействие, корпускулярное облучение, малые добавки примесей и т.д. В последние годы наблюдается повышенный интерес к изучению влияния слабых магнитных полей на характеристики и физико-механические свойства различных материалов. Слабые магнитные поля могут влиять на микро- и макроскопические свойства различных диамагнитных материалов, данный эффект получил название магнитоэластического эффекта (МПЭ) [1-3]. Под действием магнитных полей изменяются микротвердость, внутреннее трение, предел прочности и другие макроскопические свойства в ионных кристаллах, полупроводниках, металлах, молекулярных кристаллах, полимерах и т.д.

В работе [4] установлено, что при искусственном старении закаленного технического сплава бериллиевой бронзы БрБ-2 в постоянном магнитном поле (ПМП) увеличение микротвердости может достигать ~30 %. Поскольку пластические свойства сплава при этом уменьшаются, наблюдаемый эффект можно определить как «отрицательный» МПЭ [1-3].

В связи с этим, целью данной работы является экспериментальное исследование влияния напряженности постоянного магнитного поля на микротвердость и процесс фазообразования при старении в алюминиевом сплаве Al-Si-Cu-Fe.

В табл. 1 представлены режимы термомагнитной обработки для алюминиевого сплава Al-Si-Cu-Fe. Предварительно образцы подвергали закалке: образцы одновременно выдерживали в печи в атмосфере воздуха при температуре 535 °С и времени 2 ч, затем охлаждали быстрым погружением в воду при температуре 20±0,5 °С. Далее закаленные образцы искусственно старили в динамическом вакууме ~10<sup>-3</sup> Па. Температуру и время старения выбирали на основе литературных данных и результатов ранее проведенных предварительных опытов [5].

Таблица 1 – Режимы термомагнитной обработки алюминиевого сплава Al-Si-Cu-Fe

Температура отжига T, °С	Время отжига t, ч	Напряжённость ПМП, кА/м
Закалка 535 °С (2 ч) в воду (20 °С)		
175	4	0
		79,6
		198,9
		397,9
		557,0

Микротвердость по методу Виккерса [6] измеряли с помощью микротвердомера HAUSER при нагрузке 100 г и времени нагружения – 7 с с ошибкой измерений не более ~2–3%. Каждое значение микротвердости получали усреднением по 30 измерениям.

Результаты влияния напряженности ПМП на микротвердость алюминиевого сплава представлены на рис. 1.

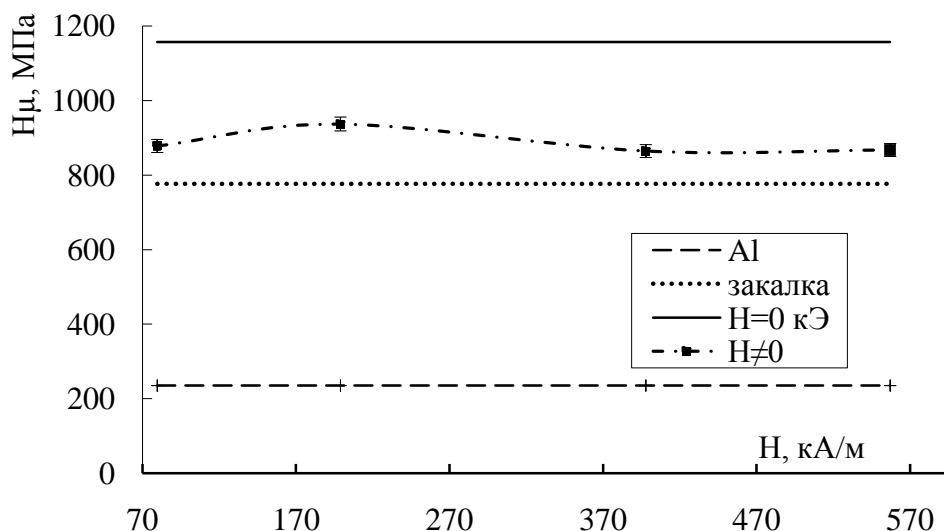


Рисунок 1 – Зависимость микротвердости алюминиевого сплава Al-Si-Cu-Fe от напряженности ПМП

Из рис. 1 видно, что в закаленном состоянии среднее значение микротвердости составляет 598 МПа. После закалки значение микротвердости увеличилось и достигло своего значения 774 МПа. Полученное значение микротвердости согласуется с литературными данными [7], что свидетельствует о достоверности результатов настоящей работы. Старение при температуре 175 °С и времени 4 ч приводит к увеличению микротвердости исследуемого сплава. Это объясняется тем, что при старении металлического сплава выделяются фазы (в частности,  $Mg_2Si$ ), которые тормозят движение дислокаций и тем самым, приводят к возрастанию прочностных свойств сплава [8]. Наложение ПМП напряженностью от 79,6 до 557,0 кЭ при времени 4 ч на старение алюминиевого сплава Al-Si-Cu-Fe приводит к уменьшению микротвердости исследуемого сплава до 862 МПа дается положительный МПЭ величиной до 25 %. Стоит отметить, что с увеличением напряженности ПМП значения микротвердости практически не изменяются.

Рентгенофазовый анализ проводили в  $CoK_{\alpha}$ -излучении на дифрактометре ДРОН-2, оснащенный аппаратно-программным комплексом управления, регистрации и обработки результатов измерений. Режимы рентгеносъемки: анодный ток – 20 мА; напряжение на рентгеновской трубке – 30 кВ; скорость движения счетчика – 0,2 и 0,4 °/мин; щели: 0,5-4-0,5. В результате проведенного рентгенофазового анализа (РФА) по дифрактограммам исследуемых образцов получены данные об интенсивностях дифракционных линий, межплоскостных расстояниях и полуширине линий каждого образца. По полученным данным были идентифицированы фазы, выделившиеся в процессе старения в ПМП и без него.

На дифрактограммах исходного и закаленного образцов наблюдаются линии  $\alpha$ -твердого раствора на основе алюминия, которые смещены в сторону меньших углов относительно линий чистого алюминия. Данное смещение линий обусловлено наличием в твердом растворе алюминия атомов кремния, которые являются примесью внедрения. Атомы кремния располагаются в междоузлиях кристаллической решетки алюминия, что приводит к увеличению параметра решетки сплава и, как следствие, к смещению линий на дифрактограммах. Так же обнаруживаются линии, соответствующие фазе  $Mg_2Si$  и чистому кремнию. Кроме этого, интенсивность всех линий уменьшается, а их полуширина увеличивается, что свидетельствует об искаженности кристаллической решетки сплава в связи с наличием примесей.

Отжиг 4 ч без наложения поля приводит к уменьшению интенсивности всех наблюдаемых линий до 2 раз и их уширению. Данный факт указывает о большей искаженности кристаллической решетки, связанной с процессами старения и

перестройки структуры. Кроме этого во всем интервале времен старения наблюдается наличие фазы  $Mg_2Si$  и чистого кремния. Также, во всем исследованном временном интервале наблюдается смещение линий  $\alpha$ -твердого раствора на основе алюминия в сторону меньших углов, что связано с увеличением параметра решетки сплава.

Наложение ПМП на старение алюминиевого сплава Al-Si-Cu-Fe приводит к увеличению интенсивности всех наблюдаемых линий и уменьшению их полуширины. Это свидетельствует о формировании более совершенной и однородной структуры сплава. Так же стоит отметить, что при напряженности ПМП 79,6 и 198,9 кА/м наблюдается смещение линий  $\alpha$ -твердого раствора на основе алюминия в сторону меньших углов относительно линий чистого алюминия, что является следствием увеличения параметра решетки сплава, а при напряженности ПМП 397,9 и 557 кА/м наблюдается смещение линий  $\alpha$ -твердого раствора на основе алюминия в сторону больших углов относительно линий чистого алюминия, что свидетельствует об уменьшении параметра решетки сплава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржик Е.А. Магнитоэластический эффект: основные свойства и физические механизмы // Кристаллография. 2003. Т. 48. 5. С. 838–867.
2. Головин Ю.И. Магнитоэластичность твердых тел // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 769–803.
3. Моргунов Р.Б. Спиновая микромеханика в физике пластичности // УФН. 2004. Т. 174. № 2. С. 131-153.
4. Осинская Ю.В., Покоев А.В. Упрочнение бериллиевой бронзы БрБ-2 при старении в постоянном магнитном поле // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 3. С. 18–25.
5. Осинская Ю.В., Покоев А.В., Магамедова С.Г. Влияние частоты постоянного магнитного поля на старение алюминиевого сплава Al-Si-Cu-Fe // Известия РАН. Серия физическая. 2021. Т. 85. № 7. С. 1018-1023.
6. ISO 6507-1:2005 Metal. mater. Vickers hardness test. Part 1: Test method.
7. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание. М.: МИСИС, 2008, 283 с.
8. Бунин К.П., Баранов А.А. Металлография. М.: Металлургия, 1970, 254 с.



## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЗОННАЯ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЯ $\text{EuTmCuSe}_3$

Григорьев М.В.<sup>1</sup>, Чернышев В.А.<sup>2</sup>, Русейкина А.В.<sup>1</sup>, Шинкевич В.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия,  
a.v.rusejkina@utmn.ru

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, vchern@inbox.ru

В работе проведен *ab initio* расчет кристаллической и зонной структуры впервые синтезированного селенида  $\text{EuTmCuSe}_3$  ромбической сингонии. Расчет проведен для пространственной группы *Pnma* (no.62), структурный тип  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ , и пространственной группы *Cmcm* (no.63). Расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности, с гибридным функционалом B3LYP, учитывающим вклад нелокального обмена в формализме Хартри-Фока. Была использована программа CRYSTAL17 [1], предназначенная для моделирования периодических структур в рамках МО ЛКАО подхода. Для европия и тулия были использованы квазирелятивистские псевдопотенциалы ECP53MWB и ECP58MWB с присоединенными валентными базисными наборами [2]. Таким образом, внутренние оболочки редкоземельных ионов, по 4f включительно, были заменены на псевдопотенциал. Для описания внешних оболочек,  $5s^25p^6$ , участвующих в образовании химической связи, были использованы валентные базисные наборы. Такой подход позволяет успешно описывать структуру и динамику решетки кристаллов, содержащих подрешетку редкоземельных ионов. Для меди и селена были использованы полноэлектронные базисные наборы, доступные на сайте программы CRYSTAL как «Cu\_86-4111(41D)G\_doll\_2000» и «Se\_976-311d51G\_towler\_1995». Точность расчета самосогласованного поля была установлена  $10^{-9}$  ат.ед. Точность расчета двухэлектронных интегралов – не менее  $10^{-8}$  ат.ед. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста-Пака с сеткой  $8 \times 8 \times 8$ .

Расчеты предсказывают, что ширина запрещенной щели селенида тулия должна быть близка в структурах *Pnma* и *Cmcm*. Ширина щели (оценка «НОМО-ЛУМО») ~ 2.4 Эв. Согласно расчетам, потолок валентной зоны образован преимущественно состояниями меди и селена, дно зоны проводимости – состояниями тулия и европия (рис. 1).

Таблица 1 - Постоянные решетки и ширина запрещенной щели  $\text{EuTmCuSe}_3$

Кристалл	Пространственная группа	Постоянные решетки, Å			Ширина запрещенной щели, эВ
$\text{EuTmCuSe}_3$	<i>Pnma</i> , S.T. $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ S.G.62	10.4653	4.0552	13.2858	2.44
$\text{EuTmCuSe}_3$	<i>Cmcm</i> S.G.63	4.0552	13.2860	10.4650	2.44

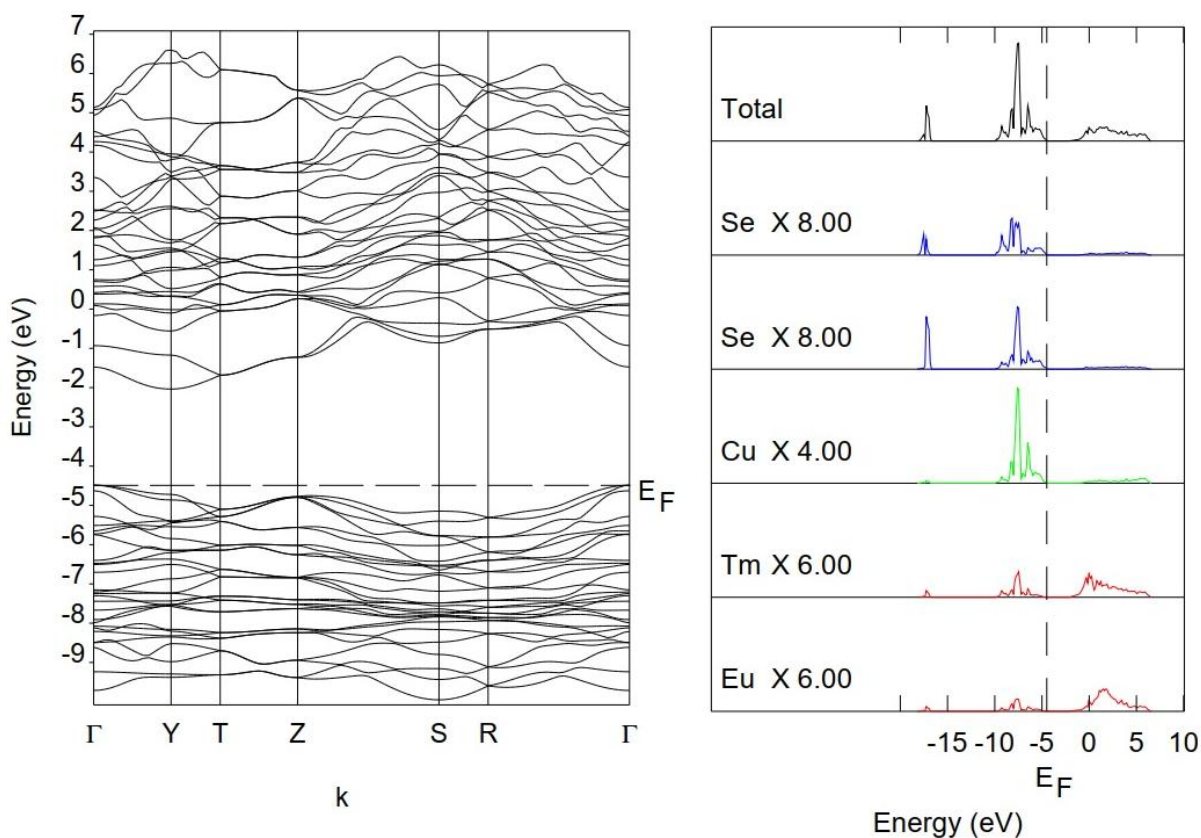


Рисунок 1 - Зонная структура и плотность электронных состояний  $\text{EuTmCuSe}_3$ .

С экспериментальными данными согласуются результаты расчета  $\text{EuTmCuSe}_3$  для пространственной группы  $Cmcm$ .

**Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № FEUZ-2020-0054).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Crystal. <http://www.crystal.unito.it/index.php>(accessed 19 June 2021).
2. Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne Group. <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html> (accessed 19 June 2018).

## ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВОГО БИНАРНОГО И ЛЕГИРОВАННОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TiNi

Володько С.С.<sup>1,2</sup>, Юдин С.Н.<sup>1</sup>, Касимцев А.В.<sup>1</sup>, Маркова Г.В.<sup>2</sup>, Алимов И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО Метсинтез, Тула, Россия, [metsintez@yandex.ru](mailto:metsintez@yandex.ru)

<sup>2</sup>ТулГУ, Тула, Россия, [galv.mark@rambler.ru](mailto:galv.mark@rambler.ru)

Сплавы с эффектом памяти формы (СПФ) на основе бинарного и легированного интерметаллида TiNi на данный момент обладают наилучшим комплексом функциональных, механических, антикоррозионных свойств из известных объемных поликристаллических СПФ [1,2]. Развитие аддитивных технологий (АТ) получения изделий в последние годы создает потребность в получении высококачественных порошков сплавов и интерметаллидов. Исследование влияния технологических параметров процесса на структуру и свойства СПФ, полученных с использованием АТ, активно проводится в последние годы [3,4], что показывает актуальность данного направления.

В настоящей работе продемонстрированы результаты сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и химического анализа порошков двойных и тройных интерметаллидов TiNi, TiNiHf и TiNiNb, полученных методом гидридно-кальциевого синтеза [5].

На рисунке 1 показан общий вид частиц гидридно-кальциевых интерметаллидов TiNi и TiNiHf. Частицы, как правило, представляют собой агломераты губчатой морфологии. Легирование интерметаллида TiNi третьим элементом не приводит к видимым изменениям строения частиц.

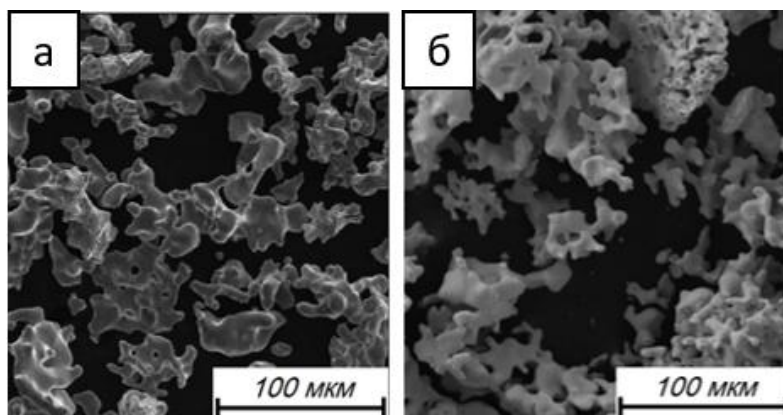


Рисунок 1 - СЭМ-изображение во вторичных электронах частиц интерметаллида TiNi: а – TiNi [6]; б – TiNiHf

Химический состав исследуемых порошков приведен в таблице. Содержание кислорода, углерода и азота удовлетворяет требованиям ТУ 1-809-394-84 на литой сплав марки ТН1. Однако из-за особенностей технологии гидридно-кальциевого метода в исходных порошках содержится около 0,3 % масс. водорода. Обычно рафинирование по водороду (с 0,3 до 0,003 % масс.) происходит на этапе спекания порошка в вакууме. В случае, когда нет необходимости получать компактное изделие, рафинирование по водороду осуществляется путем вакуумного отжига порошка при температуре разложения гидридов соответствующих металлов.

По результатам количественного рентгеноструктурного анализа установлено, что структура порошка интерметаллида TiNi представлена В2-фазой с кубической решеткой и В19'-фазой (мартенсит) с моноклинной решеткой в количестве 85 и 15 объемных процентов (об. %) соответственно.

Таблица – Химический состав синтезированных порошков

Сплав	Осн. элементы, % масс.				Примеси, % масс.				
	Ni	Ti	Nb	Hf	Fe	C	Ca	O	N
TiNi	55,9	44,1	—	—	0,1	0,067	0,13	0,1	0,015
TiNiNb	54,7	45,3	4,0	—	0,057	0,041	0,1	0,036	0,0043
TiNiHf	37,0	17,3	—	45,1	0,12	0,048	0,1	0,086	0,016

В порошке интерметаллида TiNiNb «кубической» фазы не обнаружено, а в структуре имеется только «моноклинный» (B19') и «ромбоэдрический» (R) мартенсит в соотношении 90 к 10 % об. В порошке интерметаллида TiNiHf содержится «кубическая» B2-фаза в количестве 40 об. % и «моноклинный» (B19') мартенсит в количестве 60 об. %.

Таким образом, гидридно-кальциевый синтез позволяет получать порошки бинарного и легированного интерметаллида TiNi с гомогенным фазовым составом и уровнем примесей, удовлетворяющих ТУ 1-809-394-84 на литой сплав марки ТН1. Помимо получения объемных поликристаллических СПФ, данные порошки можно использовать в качестве покрытий с демпфирующими свойствами, а также в технологии аддитивного синтеза для производства изделий сложной конфигурации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design*. 2014. Vol. 56. P. 1078 – 1113.
2. Ma J., Karaman I., Noebe R.D. High temperature shape memory alloys. *Int. Mater. Rev.* 2010. V. 55. P. 257 – 315.
3. Moghaddam N.S., Saedi S., Amerinatanzi A., Hinojos A., Ramazani A., Kundin J., Mills M.J., Karaca H., Elahinia M. Achieving superelasticity in additively manufactured NiTi in compression without post-process heat treatment. 2019. *Scientific Reports*. Vol. 9. No. 41. P. 1-11.
4. Dadbakhsh S., Speirs M., Humbeeck J.V., Kruth J.-P. Laser additive manufacturing of bulk and porous shape-memory NiTi alloys: From processes to potential biomedical applications. *MRS Bulletin*. 2016. Vol. 41. P. 765-774.
5. Касимцев А. В., Левинский Ю. В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. - М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 248 с.
6. Касимцев А.В., Маркова Г.В., Шуйцев А.В. Левинский Ю.В., Свиридова Т.А., Алпатов А.В. Порошковый гидридно-кальциевый интерметаллид TiNi // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 3. С. 31–37.

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯ SrTmCuS<sub>3</sub>

Григорьев М.В., Хритохин Н.А., Русейкина А.В., Остапчук Е.О.  
Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия,  
a.v.rusejkina@utmn.ru

Окисление SrTmCuS<sub>3</sub> проводили в потоке кислорода в диапазоне 50-1200 °С при различных скоростях нагрева. Кинетические характеристики определяли по модели Киссинджера в линеаризованной форме в стандартной программе линейной регрессии.

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{E} \cdot R \ln \frac{b}{T^2} + \frac{R}{E} \ln \frac{AR}{E}$$

где T – температура, при которой скорость процесса максимальна, K, b – скорость нагревания, К/с, E – энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель.

На основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 1) были рассчитаны кинетические параметры стадий окисления.

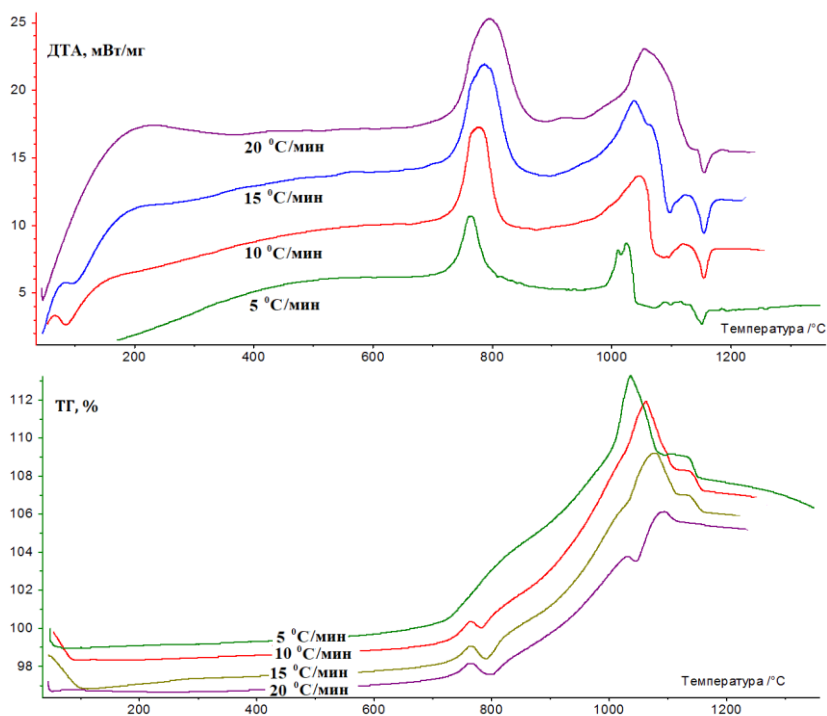


Рисунок 1 - ДТА и ТГ зависимости окисления SrTmCuS<sub>3</sub>

Согласно данным ДСК, термогравиметрии (ТГ) и рентгенофазовому анализу (РФА) соединение SrTmCuS<sub>3</sub> претерпевает многостадийное окислительное разложение. В температурном интервале 700-900 °С обжиг SrTmCuS<sub>3</sub> характеризуется поэтапной заменой сульфидного окружения стронция и тулия на оксидное. Стронций, как литофильный элемент, переходит в более характерную для него сульфатную форму:



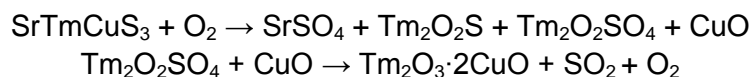
Тулий, уступающий по литофильности элемент, переходит в оксосульфидную форму. Обобщенные кинетические характеристики процессов окисления:

$E = 417$  кДж/моль;  $A = 3 \cdot 10^{18}$ . Сульфидное окружение меди ( $\text{CuS}_4$ ), как халькофильного элемента, до  $900^\circ\text{C}$  остается стабильным.

В температурном диапазоне  $950 - 1050^\circ\text{C}$  тулий переходит из оксосульфидной в оксосульфатную форму:  $\text{SrTmCuS}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SrSO}_4 + \text{Tm}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Tm}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{CuO}$

Наблюдается наибольший прирост массы, согласно кривым на TG (рис. 1), а экзотермичность несколько снижается. Обобщенная энергия активации увеличивается незначительно:  $E = 436$  кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель заметно снижается:  $A = 4 \cdot 10^{15}$ . Вероятно, это связано с несколько большей изотропностью окисления сульфидной формы стронция, по сравнению с оксосульфидной формой тулия, что свидетельствует о меньшей симметричности полиэдра тулия, по сравнению с полиэдром стронция. Чуть более высокая инертность процесса обусловлена окислительной деструкцией сульфидного окружения меди.

В температурном интервале  $1090 - 1120^\circ\text{C}$  начинается разложение оксосульфатной формы тулия с большой потерей массы и образованием сложного оксида:



Кинетическая инертность процесса очень высокая:  $E = 1818$  кДж/моль;  $A = 3 \cdot 10^{66}$ .

В интервале  $1130 - 1210^\circ\text{C}$  идет эндотермическое разложение сложного оксида:  $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{Tm}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ . Изотропность процесса и кинетическая инертность исключительно высокая:  $E = 6667$  кДж/моль;  $A = 5 \cdot 10^{242}$ .

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ И КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
АМОРФНОГО СПЛАВА  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , ПОЛУЧЕННОГО ЗАКАЛКОЙ ИЗ РАСПЛАВА И  
БОЛЬШОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ**

Сундеев Р.В.<sup>1</sup>, Шалимова А.В.<sup>2</sup>, Криворучко А.В.<sup>3</sup>, Глезер А.М.<sup>2,3</sup>,  
Велигжанин А.А.<sup>4</sup>, Хоник В.А.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> РТУ МИРЭА, Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», Москва, Россия

<sup>3</sup> НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

<sup>4</sup> НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

<sup>5</sup> ВГПУ, Воронеж, Россия

sundeev55@yandex.ru

Сплавы на основе Ti-Ni с различными добавками относятся к классу материалов, обладающих эффектом памяти формы. Благодаря этому они находят широкое применение в различных сферах человеческой деятельности: в биомедицине (изготовление различных стентов), получение аксессуаров и приспособлений для стоматологических клиник [1]), а также для изготовления наноинструментов, применяемых в микроэлектронике [2] Среди многочисленных сплавов на основе никелида титана выделяется сплав, легированный 25 ат. % Cu, –  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , который может быть получен не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии. Как показано в работе [3] аморфное состояние этого сплава можно получить не только закалкой из жидкого состояния (ЗЖС), но и в ходе кручения под высоким давлением (КВД) исходного поликристаллического материала. Простейшим способом изменения фазового состояния аморфного сплава является нагрев, в результате которого сплав может кристаллизоваться. В связи с этим цель настоящей работы подробный анализ структурно-физические параметров процесса кристаллизации аморфных сплавов  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , изготовленных методами ЗЖС и КВД после различных режимов нагрева.

Исследуемые аморфные образцы сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  получали двумя различными способами: 1) методом закалки из жидкого состояния (ЗЖС-образцы), со скоростью охлаждения  $\approx 10^6$  К/с; 2) в ходе деформации КВД кристаллического материала того же химического состава. Толщина исходной ленты составляла в среднем 50 мкм, при ширине 8 мм. Часть исходной ленты была изотермически отожжена в индукционной печи, в течение 35 мин, при  $T = 773K$ , до полной кристаллизации. Полученные таким образом кристаллические образцы подвергали КВД, при следующих условиях: число оборотов подвижной наковальни  $N$  равнялось 4 (образцы КВД4) при  $T=293K$ , скорость вращения подвижной наковальни составляла 1 об/мин, квазигидростатическое давление составило 6 ГПа. После такого деформационного воздействия образцы переходили в аморфное состояние. Исследования особенностей структурных и фазовых превращений проводили различными методами. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра Hitachi DSC 7020.

Аморфные образцы после ЗЖС и КВД отжигались изотермически при различных температурах  $T$  и временах  $t$ . После термической обработки методом рентгеноструктурного анализа (РСА) были зафиксированы фазы, выделяющиеся в процессе кристаллизации, и рассчитывали общую объемную долю кристаллической фазы ( $V_{cr}$ ). Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучали структуру материалов после отжигов. Исследования проводили на электронном микроскопе JEM-200СХ при ускоряющем напряжении 160 и 200 кВ.

Результаты ДСК экспериментов приведены табл. 1. В табл. 1 указаны значения тепловых эффектов  $Q$ , которые соответствуют максимумам на ДСК кривых.



Таблица 1 – Величины тепловых эффектов структурно-фазовых превращений в аморфном сплаве  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  различной природы

ЗЖС			КВД4		
$Q_1^{ЗЖС}$ , кДж/моль	$Q_2^{ЗЖС}$ , кДж/моль	$Q_3^{ЗЖС}$ , кДж/моль	$Q_1^{КВД4}$ , кДж/моль	$Q_2^{КВД4}$ , кДж/моль	$Q_3^{КВД4}$ , кДж/моль
$1,29 \pm 0,07$	$1,88 \pm 0,09$	$2,99 \pm 0,15$	$2,25 \pm 0,11$	$1,49 \pm 0,07$	$3,3 \pm 0,17$

где  $Q_1$  – соответствует процессам структурной релаксации аморфного материала, а  $Q_2$  (образование В2-фазы) и  $Q_3$  (образование В11-фазы) – процессу кристаллизации аморфной фазы.

Для установления значений кинетических параметров кристаллизации проводили изотермические отжиги ЗЖС и КВД4-образцов при различных температурах вплоть до температуры полной кристаллизации (773К). При выборе температур отжигов опирались на полученные ДСК данные. После охлаждения образцов до комнатной температуры проводили исследования отожженных ЗЖС и КВД4-образцов методом РСА. Результаты анализа рентгенограмм показали, что в случае ЗЖС-образцов практически во всем интервале выбранных температур отжига обнаруживается одновременное присутствие фаз В2 и В19. Для КВД4-образцов фиксируется наличие только фазы В2. На основании полученных рентгеновских данных были рассчитаны значения объемной доли кристаллической фазы ( $V_{cr}$ ).

Построенные временные зависимости, аппроксимировали уравнением Колмогорова-Джонсона-Мэла-Аврами (рис. 1). Отсюда вычисляли  $n$  - показатель степени Аврами, по величине которого можно судить о механизме процесса кристаллизации.

$$1 - V_{cr} = \exp(-\tau t^n), \quad (1)$$

где  $V_{cr}$  – объемная доля кристаллической фазы, образовавшейся за время  $t$ ,  $\tau$  – кинетический коэффициент, зависящий от температуры по уравнению Аррениуса.

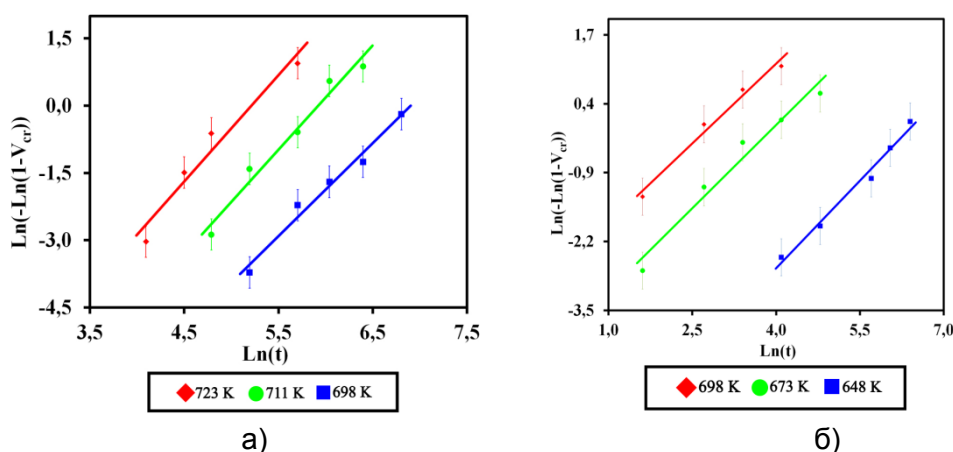


Рисунок 1 – Зависимость  $\ln[-\ln(1 - V_{cr})]$  от  $\ln t$ , при разных значениях  $T$  отжига для образцов: а) ЗЖС и б) КВД4.

Зная значение  $\tau$  и пользуясь линейной зависимостью  $\lg \tau (T^{-1})$ , можно определить эффективное значение энергии активации кристаллизации  $E_a$ :

$$\tau = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (2)$$

где  $A$  – константа Аррениуса, характерная для каждой конкретной реакции,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура и  $E_a$  – эффективная энергия активации процесса кристаллизации.

В результате данных, полученных методом РСА, были определены: показатель степени Аврами  $n$ , по величине которого можно судить о действующем механизме

процесса кристаллизации и значение эффективной энергии активации этого процесса  $E_a$ . Полученные результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2 – Параметры процесса кристаллизации аморфного сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , полученного различными методами.

ЗЖС				КВД			
Т, К	n	Процесс кристаллизации	$E_a$ , кДж/моль	Т, К	n	Процесс кристаллизации	$E_a$ , кДж/моль
698	2,1	образование зародышей + рост кристаллов	284±14	648	1,1	рост кристаллов	272±13
711	2,4			673	1,1		
723	2,4			698	1,0		

Т - температура отжига, n – показатель степени Аврами,  $E_a$  – эффективная энергия активации процесса кристаллизации.

На основании полученных данных обнаружено, что механизмы кристаллизации двух исследуемых состояний существенно различаются. Аморфное состояние после ЗЖС кристаллизуется в ходе двухстадийной реакции, включающей образование зародышей и их последующий рост. Эффективная энергия активации кристаллизации в этом случае коррелирует с ранее полученными литературными данными. Аморфное состояние, полученное методом КВД, напротив, кристаллизуется в ходе одностадийной реакции, при которой реализуется только рост кристаллов. Выявлено различие в кинетике кристаллизации В2 фазы ЗЖС- и КВД4-образцов. Утверждается, что этот факт связан с разным исходным состоянием аморфной фазы перед девитрификацией. Показано также, что осуществление структурной релаксации в ЗЖС-образцах требует меньших энергетических затрат, чем в случае КВД4-образцов. Хотя тепловые затраты на собственно рост кристаллов В2 фазы для двух исследованных аморфных состояний различаются незначительно. Обнаружено, что температура кристаллизации аморфной фазы, полученной при КВД4, на 68 К ниже, чем температура кристаллизации аморфной фазы, полученной при ЗЖС. То есть, КВД4 аморфная фаза менее устойчива по отношению к нагреву, чем аморфная фаза, полученная закалкой из расплава.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-32-70007).**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. Yoneyama, Sh. Miyazaki (Eds.) Shape Memory Alloys for Biomedical Applications. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2008, 337 p.
2. Kuchin D, Lega P, Orlov AP, Irzhak AV (2017) The smallest and the fastest shape memory alloy actuate for micro- and nanorobotics. In: 2017 international conference on manipulation, automation and robotics at small scales (MARSS). P. 1–4.
3. R.V. Sundeev, A.M. Glezer, A.V. Shalimova Are the abilities of crystalline alloys to amorphization upon melt quenching and severe plastic deformation identical or different? // Materials Letters. 2016. V. 175. P. 72-74.

**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРИСТОМ СПЛАВЕ TiNi, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ СВС+УЗК**

**Чепела Д.В.<sup>1</sup>, Рубаник В.В. мл.<sup>2</sup>, Реснина Н.Н.<sup>1</sup>, Рубаник В.В.<sup>2</sup>, Беляев С.П.<sup>1</sup>,  
Кулак М.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург,  
Россия, [daniil.chepela@yandex.ru](mailto:daniil.chepela@yandex.ru)

<sup>2</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь

Пористые сплавы с эффектом памяти формы перспективны как материалы для костных имплантатов. Существует несколько методов получения пористых образцов сплава TiNi, однако самым простым и дешевым является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Особенностью этого метода является получение неоднородной структуры межпоровых перегородок, которые помимо фазы TiNi, содержат вторичные фазы, обогащенные как титаном, так и никелем. Ранее авторами был предложен новый метод получения пористых сплавов, в котором СВС происходит одновременно с ультразвуковыми воздействиями. Было установлено, что воздействие ультразвука приводит к расслоению сплава на области, содержащие фазу TiNi с избытком титана и частицы фазы Ti<sub>2</sub>Ni, и области, включающие в себя фазу TiNi с избытком никеля и частицы Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>. Доля областей фазы TiNi с избытком никеля занимает максимальный объем, однако концентрация никеля в этих областях превышает 51,0 ат.% и превращение в них не происходит. Поэтому такие сплавы необходимо подвергать термообработке. Целью данной работы явилось исследование влияния термообработки на структуру и мартенситные переходы в пористом сплаве TiNi, полученном методом СВС+УЗК при различных параметрах ультразвука.

Смесь порошков титана и никеля в соотношении 50 на 50 ат.% засыпали в кварцевую трубку и помещали на торец волновода, расположенный камере реактора. Смесь нагревали до температуры 350 °С, выдерживали 1 час и инициировали реакцию СВС с воздействием ультразвука на стадии догорания. После этого, полученные образцы разрезали на две половины и из центральной части вырезали образцы размером 2x2x1 мм, которые подвергали термообработке при температуре 500 °С в течение различного времени. В образцах, подвергнутых термообработке, исследовали структуру и мартенситные переходы.

Полученные результаты показали, что термообработка приводит к выделению частиц фазы Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, в результате чего в фазе TiNi уменьшается концентрация никеля и больший объем сплава испытывает мартенситные переходы при охлаждении и нагревании. С увеличением длительности отжига температуры мартенситных переходов возрастают. Сравнение данных, полученных в образцах, синтезированных СВС с воздействием ультразвука и без воздействия, показало, что отжиг одинаковым образом влияет на структуру и мартенситные переходы в пористых образцах сплава TiNi.

**Работа выполнена в рамках совместного гранта РФФИ-БФФИ № 18-19-00226 (РФФИ), №Т20Р-377 (БФФИ).**

**ИЗМЕНЕНИЕ ОБРАТИМОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ ОРИЕНТИРОВАННОГО МАРТЕНСИТА В СПЛАВЕ  $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{41,8}Cu_8$**

**Пчельников П.А.<sup>1</sup>, Демидова Е.С.<sup>1</sup>, Беляев С.П.<sup>1</sup>, Реснина Н.Н.<sup>1</sup>,  
Шеляков А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский Государственный Университет,  
г. Санкт-Петербург, Россия, [st073586@student.spbu.ru](mailto:st073586@student.spbu.ru)*

<sup>2</sup>*Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ»  
(Московский инженерно-физический институт), Москва, Россия*

Экспериментально показано, что в условиях изотермической выдержки сплавов на основе TiNi с высокой концентрацией дефектов замещения возможно образование мартенситной фазы. К настоящему моменту кинетика этого процесса хорошо исследована, и показано, что реализация изотермического мартенситного превращения под постоянной нагрузкой сопровождается увеличением обратимой деформации. Этот процесс был исследован в сплаве  $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ , в котором атомы Hf и Cu являются дефектами замещения поскольку замещают в кристаллической структуре атомы Ti и Ni соответственно. Максимум изотермической деформации составил 3,5 % и был достигнут в условиях выдержки под нагрузкой 160 МПа при температуре  $M_n^\sigma - 6$  °С. Поскольку кинетика изотермического превращения зависит от концентрации дефектов замещения, то можно предположить, что в сплаве с другой концентрацией атомов меди закономерности изменения изотермической деформации будут отличаться от тех, которые наблюдали в сплаве  $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ . В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование изменения обратимой деформации при изотермической выдержке сплава  $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{41,8}Cu_8$  под нагрузкой и сравнение результатов с данными, полученными для сплава  $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ .

Для исследования изменения изотермической обратимой деформации образец сначала охлаждали под нагрузкой до температуры выдержки, выдерживали в течение 60 минут и нагревали. Температуры выдержки выбирали внутри температурного интервала прямого перехода, напряжение меняли от 160 до 400 МПа.

Обнаружено, что в сплаве  $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{41,8}Cu_8$  происходит изотермическое увеличение обратимой деформации, связанное с образованием ориентированного мартенсита. Установлено, что зависимости изотермической деформации от параметров выдержки (длительности, температуры, приложенной нагрузки) качественно являются такими же, как для сплава  $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ . При этом максимум изотермической деформации в сплаве  $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{41,8}Cu_8$  составил 3 % и был достигнут при температуре  $M_n^\sigma - 6$  °С под нагрузкой 240 МПа. Можно заключить, что увеличение содержания меди от 5 ат.% до 8 ат.% в сплаве системы Ti-Hf-Ni-Cu не приводит к существенным изменениям в процессе изотермического образования ориентированного мартенсита, однако уменьшает максимальную величину изотермической деформации и увеличивает напряжение, при котором наблюдаются данные изменения.

***Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (№ 18-19-00226-П).***

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$ В УСЛОВИЯХ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ

Демидова Е.С.<sup>1</sup>, Беляев С.П.<sup>1</sup>, Реснина Н.Н.<sup>1</sup>, Пчельников П.А.<sup>1</sup>,  
Шеляков А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург,  
Россия, [lena-demi@yandex.ru](mailto:lena-demi@yandex.ru)

<sup>2</sup>Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ»  
(Московский инженерно-физический институт), Москва, Россия,

В настоящее время известно, что в сплавах с памятью формы с высокой концентрацией дефектов замещения возможно образование мартенситной фазы в условиях изотермической выдержки при температурах близких к температуре начала прямого превращения. Более того, реализация изотермического перехода под нагрузкой сопровождается изменением обратимой деформации. В частности, показано, что при выдержке сплава  $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$  под нагрузкой при постоянной температуре изотермическая деформация растет со временем до насыщения, величина которого немонотонно зависит от температуры выдержки, при этом она полностью восстанавливается при последующем нагревании, а значит, обусловлена образованием ориентированного мартенсита. В то же время необходимо исследовать изменение обратимой деформации и внутренних напряжений при изотермической выдержке при других термо-силовых условиях. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование изменения функциональных свойств сплава  $Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5$  в условиях изотермической выдержки внутри температурного интервала прямого перехода.

В работе исследованы изменения напряжения и деформации при выдержке в процессе реализации эффекта релаксации напряжений, обратимой памяти формы и псевдоупругости. Для исследования изотермического изменения реактивных напряжений образец под постоянной нагрузкой охлаждали до температуры выдержки, после чего фиксировали деформацию, проводили изотермическую выдержку (60 минут) и нагревали в режиме заданной деформации. Для исследования изменения деформации при изотермической выдержке в процессе реализации эффекта обратимой памяти формы, предварительно деформированный образец охлаждали до температуры выдержки, выдерживали в течение 60 минут и нагревали. Для исследования изменения обратимой деформации в процессе выдержки при реализации псевдоупругости, образец нагружали до некоторого напряжения, выдерживали в течение 60 минут, разгружали и нагревали.

Показано, что в процессе изотермической выдержки реактивные напряжения убывают со временем до некоторого значения, однако эти изменения незначительны. Установлено, что при выдержке в процессе реализации эффекта обратимой памяти формы или псевдоупругости, в сплаве дополнительно накапливается обратимая деформация. Величина изотермической деформации в случае эффекта псевдоупругости сопоставима с деформацией, появившейся в режиме выдержки после охлаждения под нагрузкой, а в случае эффекта обратимой памяти формы - существенно меньше. Таким образом, можно заключить, что различные эффекты памяти формы могут быть реализованы в процессе изотермического мартенситного превращения. Максимальное изменение деформации 3,5 % обнаружили при выдержке после охлаждения под постоянной нагрузкой, минимальное 0,2 % - при выдержке в процессе реализации эффекта обратимой памяти формы.

**Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (№ 18-19-00226-П).**

## АНОМАЛЬНЫЙ ТЕПЛОПЕРЕНОС ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МАРТЕНСИТ-АУСТЕНИТ В СПЛАВАХ $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$ ( $x = 0; 1.5$ )

Гамзатов А.Г.<sup>1</sup>, Батдалов А.Б.<sup>1</sup>, Алиев А.М.<sup>1</sup>, Ховайло В.В.<sup>2</sup>, Хизриев Ш.К.<sup>1</sup>,  
Varzaneh A.G.<sup>3</sup>, Kameli P.<sup>3</sup>, Sarsari I. A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Amirkhanov Institute of Physics of DFRC of RAS, Makhachkala 367003, Russia

<sup>2</sup>National University of Science and Technology MISIS, Leninsky prospekt 4, Moscow 119049, Russian Federation

<sup>3</sup>Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan 8415683111, Iran  
E-mail: gamzatov\_adler@mail.ru (A.G)

Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-Ga, в которых наблюдается ряд физических эффектов с богатым прикладным потенциалом (эффект памяти формы, магнитокалорический эффект, гигантские значения магнитодеформации), являются предметом пристального внимания среди исследователей [1-13]. Кроме того, данные материалы интересны с точки зрения фундаментальных исследований природы фазовых переходов, так как в них наблюдаются одновременно магнитные и магнитоструктурные фазовые превращения [1-3].

В данном сообщении приводятся результаты экспериментального исследования магнитных и теплофизических (теплоемкость, температуропроводность и теплопроводность) свойств образцов  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$  ( $x=0; 1.5$ ). В частности, изучены основные механизмы теплопереноса с детальным анализом наблюдаемых аномалий на зависимостях  $\eta(T)$  и  $\kappa(T)$ .

На рис.1 приведена зависимость намагниченности от температуры для системы  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$  ( $x=0; 1.5$ ). При понижении температуры исходный образец переходит в магнитоупорядоченную фазу при  $T_C=386$  К, а замещенные композиции – при  $T_C=370$  К. При дальнейшем понижении  $T$  наблюдаются аномалии, связанные с магнитоструктурными превращениями аустенит-мартенсит, при этом основное магнитное состояние остается ферромагнитным, но с меньшей величиной намагниченности, т.е. можно говорить о метамагнитоструктурном фазовом переходе (МСФП). Наблюдаемые температурные гистерезисы указывают на то, что аномалии связаны со структурными переходами. Как видим, из рис.1 небольшое замещение атомов Ga атомами Zn и Cu вызывает значительный рост температуры структурных превращения и уменьшение  $T_C$ .

Результаты исследования теплофизических свойств системы  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$  приведены на рис. 2(а-с). На рис.2а представлены результаты измерения теплоемкости  $C_p(T)$  в режиме нагрева. Как видно из рисунка на зависимости  $C_p(T)$  наблюдаются аномалии, связанные с магнитными ( $T_C$ ) и магнитоструктурными фазовыми переходами ( $T_S$ ), которые коррелирует с данными по намагниченности. Для образца  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{20.5}Cu_{1.5}$  на зависимости  $C_p(T)$  мы наблюдаем одну аномалию с  $T_{CS}=340$  К, т.е. для этого состава мы видим совмещенный магнитоструктурный фазовый переход по данным теплофизических измерений, хотя на зависимости  $M(T)$  для образца  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{20.5}Cu_{1.5}$  температура перехода  $T(A_f)$  = немного ниже, чем  $T_C$ .

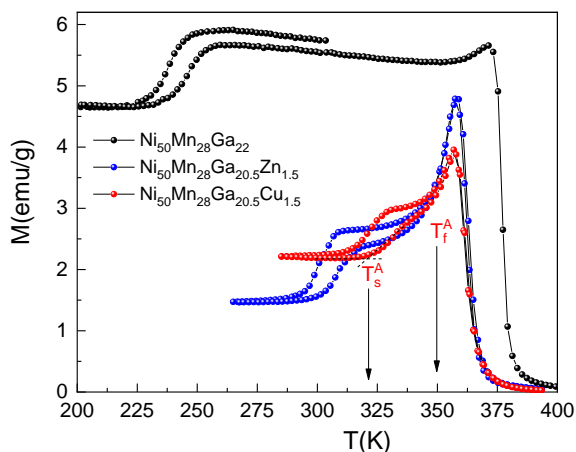


Рисунок1 - Зависимость намагниченности от температуры при  $H=100$  Ое.

Зависимость температуропроводности от температуры  $\eta(T)$  для системы  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$  приведена на рис.2b. Зависимость  $\eta(T)$  для системы  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x$  (за исключением аномального поведения вблизи МСФП для образцов с Zn и Cu) демонстрирует характерный для сплавов Гейслера ход, где как правило мартенситная фаза всегда имеет более низкий коэффициент температуропроводности, чем аустенитная фаза [4-11]. Как видим, частичное замещение атомов Ga в образце  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$  атомами Cu, Zn приводит к сложной картине температурных зависимостей  $\eta(T)$ . Для образца  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$  мы наблюдаем две явные аномалии в виде скачкообразного роста  $\eta$  при переходе из искаженной кристаллической структуры мартенсита в высокосимметричный кубический аустенит ( $T_S=241$  K) и небольшого минимума вблизи  $T_C$  ( $T=366$  K), который мы связываем с усилением рассеяния носителей тепла на возникающих при  $T_C$  флуктуациях магнитного параметра порядка. Для образца  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$  температуропроводность аустенита примерно на 27 % выше, чем мартенсита и это связано с тем, что длина свободного пробега электронов и фононов в мартенситной фазе короче из-за рассеяния на границах между мартенситными доменами.

Для образца  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{20.5}Zn_{1.5}$  при фазовом переходе мартенсит-аустенит мы наблюдаем одновременно глубокий минимум и скачкообразный рост  $\eta$  ( $T_S=305$  K), а вблизи  $T_C$  ( $T=354$  K) характерный для магнитного перехода минимум. Образец  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{20.5}Cu_{1.5}$  демонстрирует только один глубокий минимум при  $T=345$  K.

На рис.2с приведены зависимости  $\kappa(T)$  для образцов  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$ ,  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{20.5}Zn_{1.5}$  и  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{20.5}Cu_{1.5}$ . Как видим, на зависимостях  $\kappa(T)$  вблизи фазовых переходов наблюдаются не характерные для теплопроводности аномалии, которые хорошо коррелируют с данными  $\eta(T)$  и, скорее всего, имеют одинаковую природу. Анализ литературных данных показывает, что наблюдаемые аномалии на зависимости  $\kappa(T)$  вблизи МСФП и их интерпретация в сплавах Гейслера у разных авторов разнятся. Следует обратить внимание на следующие особенности в поведении  $\kappa(T)$ . Во-первых, линейный рост теплопроводности для образца  $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$   $d\kappa/dT > 0$  в широкой области температур  $T=100-400$  K, что не характерно для кристаллических твердых тел. Вторая особенность заключается в резком росте  $\kappa(T)$  в области фазового перехода мартенсит-аустенит, сопровождающийся пиком теплопроводности. И, наконец, наблюдаемый небольшой минимум при  $T_C$ .

В принципе, причиной наблюдаемых аномалий в зависимости  $\kappa(T)$  могут быть изменения в ходе  $\kappa_e(T)$ . Однако, как показывают оценки, величина и температурный ход  $\kappa_e(T)$  не могут в полной мере быть ответственными за аномалии в поведении  $\kappa_{tot}(T)$ . Анализ кривых показывает, что доминирующий вклад в теплоперенос в данном сплаве вносят фононы, электронная доля составляет в максимуме 20%. Наблюдаемый

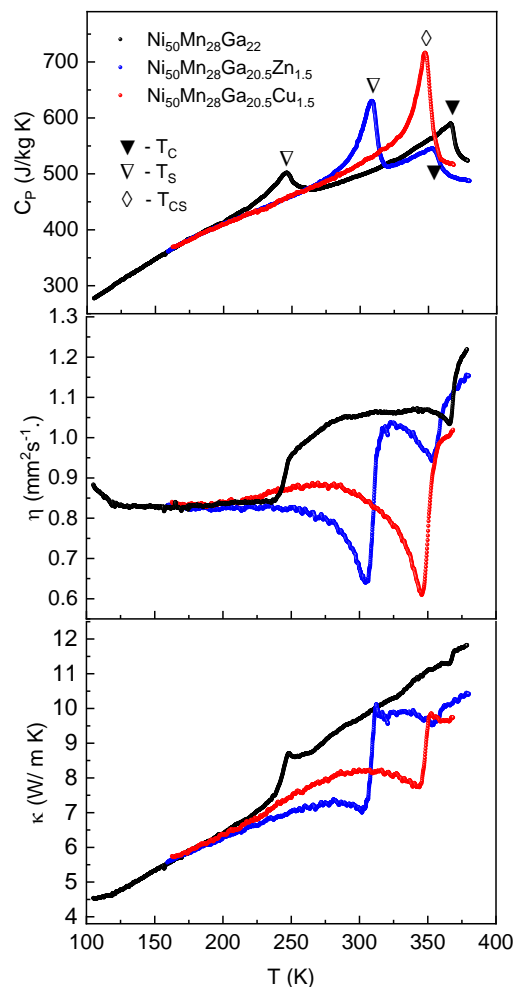


Рисунок 2 - а) Температурная зависимость теплоемкости. б) Температурная зависимость термодиффузии и с) теплопроводности



скачок теплопроводности  $\Delta\kappa_{tot}(T) = \kappa_{tot}(\text{ауст}) - \kappa_{tot}(\text{март})$ , при фазовом переходе равен  $\approx 3.0$  W/m K, в то время как скачок электронной теплопроводности  $\Delta\kappa_e = \kappa_e(\text{ауст}) - \kappa_e(\text{март}) \approx 0.5$  W/m K, т.е. вклад  $\Delta\kappa_e$  в скачок составляет  $\approx 17\%$ . Таким образом, резкий рост теплопроводности при переходе мартенсит-аустенит обязан своим происхождением, в основном, изменениям в механизме рассеяния фононов. Наблюдаемый линейный рост теплопроводности от температуры, аналогичный росту теплоемкости может служить индикатором сильного рассеяния фононов, на мелкомасштабных структурных несовершенствах, приводящих к постоянной величине длины свободного носителя фононов соизмеримый с размерами элементарной ячейки кристаллической решетки. Отметим так же, что наблюдаемый при  $T_C$  минимум на зависимости  $\kappa(T)$  является характерным для магнитных материалов и связан с рассеянием фононов на флуктуациях магнитного параметра порядка [12, 13].

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ВАНТ в рамках научного проекта № 20-58-54006.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин, УФН, 173 (2003) 577.
2. M.Khan, I.Dubenco, Sh.Stadler and N.Ali, J.Appl.Phys. 97 (2005) 10M304.
3. Q. Zheng, G. Zhu, Z. Diao, D. Banerjee, D. G. Cahill, Adv. Eng. Mater., (2019) 1801342.
4. B. Zhang, X. X. Zhang, S. Y. Yu, J.L. Chen, Z. X. Cao, G. H. Wu, Appl.Phys.Lett., 91 (2007) 012510.
5. Y. K. Kuo, K. M. Sivakumar, H.C. Chen, J. H. Su, and C. S. Sue, Phys. Rev. B, 72 (2005) 054116.
6. A.B. Batdalov, A.M. Aliev, L.N. Khanov, V.D. Buchel'nikov, V.V. Sokolovskii, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, A.V. Mashirov, E.T. Dil'mieva, Magnetic, JETP, 122 (2016) 874-882.
7. L.S.S. Chandra, M.K. Chattopadhyay, V.K. Sharma, S.B. Roy and S.K. Pandey, Phys. Rev. B, 81 (2010) 195105.
8. A. Rudajevova, Int. J. of Thermal science, 47 (2008) 1243-1248.
9. C. Zanotti, P. Giuliani, G. Riva, A. Tuissi, A. Chrysanthou, Journal of Alloys and Compounds 473 (2009) 231–237.
10. A. Gamzatov, A.B. Batdalov, Sh.K. Khizriev, A.M. Aliev, L.N. Khanov, N.H. Yen, N. H. Dan, H. Zhou, S.-C. Yu, D.-H. Kim, J. Alloys Compd., 842 (2020) 155783.
11. A. Planes, Ll. Manosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, JMMM, 310 (2007) 2767-2769.
12. A.B. Batdalov, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, L.N. Khanov, A.A. Mukhuchev, I.K. Kamilov, J. Alloys Compd., 705 (2017) 740-744.
13. J. Kaštil, J. Kamarád, M. Míšek, J. Hejtmánek, Z. Arnold, JMMM, 466, 15 (2018), 260-266.

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА РЕЛЬСОВ ПО ЦЕНТРАЛЬНОЙ ОСИ И ВЫКРУЖКИ ПОСЛЕ ЭКСТРЕМАЛЬНО ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Громов В.Е.<sup>1</sup>, Кузнецов Р.В.<sup>1</sup>, Иванов Ю.Ф.<sup>2</sup>, Рубанникова Ю.А.<sup>1,\*</sup>, Кормышев В.Е.<sup>1</sup>,  
Перегудов О.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Сибирский государственный индустриальный университет,  
Новокузнецк, Россия, e-mail: rubannikova96@mail.ru

<sup>2</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

<sup>3</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия

Целью работы является сравнительный анализ структуры, фазового состава, дефектной субструктуры и свойств, формирующихся на различных расстояниях по центральной оси и выкружки в головке 100-метровых дифференцированно закаленных рельсов после экстремально длительной эксплуатации (пропущенный тоннаж 1411 млн. тонн брутто).

В качестве материала исследования использованы рельсы категории ДТ350, изъятые из пути на Экспериментальном кольце РЖД после пропуска 1411 млн. т брутто. Рельсы сертифицированной партии были изготовлены на ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» в июне 2013 года в соответствии с требованиями ТУ 0921-276-01124323-2012 и дифференцированно термоупрочнены. По химическому составу металл рельсовой пробы удовлетворяет этим требованиям (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав рельсов категории ДТ350

Химический анализ	Содержание химических элементов, %										
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Al	Ti
проверочный	0,72	0,77	0,61	0,010	0,009	0,42	0,07	0,14	0,038	0,003	0,003
Требования ТУ 0921-276-01124323-2012 для стали марки Э76ХФ	0,71-0,82	0,75-1,25	0,25-0,60	не более		0,20-0,80	Σ не более 0,27 %		0,03-0,15	не более	
				0,020	0,020		0,20	0,20		0,004	0,025

Макроструктуру металла выявляли методом глубокого травления в 50 % горячем водном растворе соляной кислоты на неполном поперечном темплете (головка, шейка). Оценку макроструктуры производили в соответствии с РД 14-2Р-5-2004 «Классификатор дефектов макроструктуры рельсов, прокатанных из непрерывнолитых заготовок электростали». Микроструктуру металла изучали на шлифах, вырезанных из верхней части головки после травления в 4-% спиртовом растворе азотной кислоты. Исследования структуры стали проводили, используя методы оптической микроскопии (Микровизор металлографический μVizo - MET-221P), сканирующей электронной микроскопии (MIRA3 Tescan) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (прибор ЭМ-125) [35-37]. Объекты исследования для просвечивающей электронной микроскопии (фольги толщиной 150-200 нм) изготавливали методами электролитического утонения пластинок, расположенных у поверхностей катания и выкружки на расстоянии 2 мм и 10 мм от поверхности, вырезанных методами электроискровой эрозии металла.

На нетравленных шлифах, приготовленных с поверхности катания головки методами оптической микроскопии, выявлены единичные мелкие нарушения сплошности глубиной до 30 мкм (рис. 1, а). Глубина деформации с поверхности катания незначительна и не превышает 35 мкм (рис. 1, б).

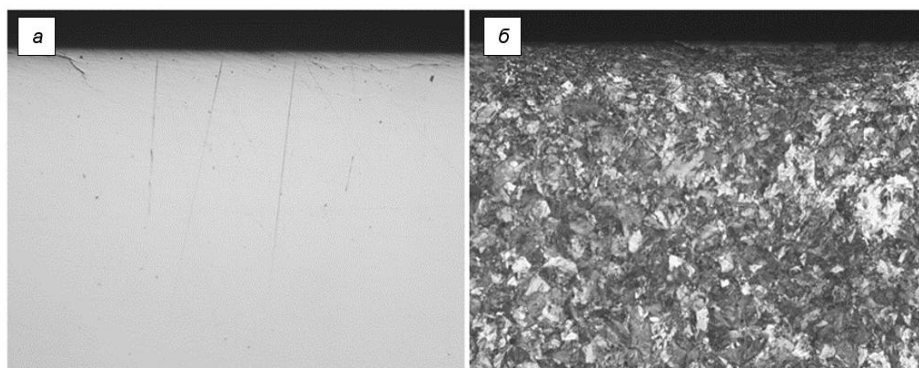


Рисунок 1 - Структура поверхности катания рельсов; а – нетравленный шлиф; б – травленный шлиф. x200

В результате выполненных методами просвечивающей электронной микроскопии исследований установлено, что слой стали на глубине 10 мм представлен преимущественно перлитом пластинчатой морфологии. Пластины цементита в перлитных колониях искривлены, разделены ферритными мостиками. Относительное содержание перлита пластинчатого составляет 0,7 структуры стали. В ферритной составляющей перлитных колоний выявляется дислокационная субструктура. Дислокации расположены хаотически, либо формируют дислокационные скопления. Скалярная плотность дислокаций, определенная методом случайно брошенной секущей, составляет  $\langle \rho \rangle = 2,54 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . В существенно меньшем количестве (0,25) в структуре исследуемого слоя стали обнаруживаются колонии вырожденного перлита, цементит в которых имеет глобулярную форму, и зерна структурно-свободного феррита (0,05 структуры стали).

Структура слоя, расположенного на расстоянии 2 мм от поверхности катания, характеризуется рядом особенностей, отличающих ее от структуры слоя, расположенного на глубине 10 мм. К таким особенностям следует отнести, во-первых, перлит пластинчатый, в объеме колоний которого пластины цементита разрезаны и смещены относительно друг друга. Во-вторых, фрагментированную (субзеренную) структуру, присутствующую в зернах вырожденного перлита. В-третьих, разрушение пластин цементита пластинчатого перлита путем их растворения с уходом атомов углерода на дислокации с последующим выделением в виде наноразмерных частиц в объеме пластин феррита. Частицы цементита округлой, реже пластинчатой формы располагаются, как правило, на линиях дислокаций, закрепляя их и формируя сетчатую дислокационную субструктуру. Очевидно, что рассмотренные выше варианты преобразования структуры стали являются следствием глубокой пластической деформации материала. Характерное электронно-микроскопическое изображение структуры слоя металла, формирующего поверхность катания, приведено на рис. 2.

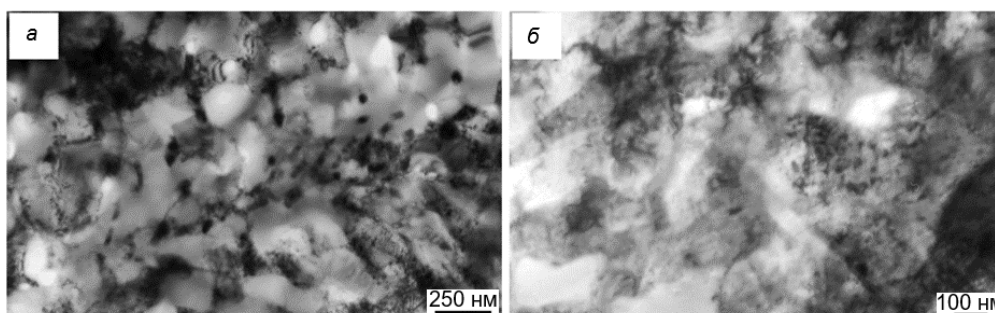


Рисунок 2 - Электронно-микроскопическое изображение структуры слоя, примыкающего к поверхности катания

Отчетливо видно, что результатом экстремально длительной эксплуатации рельсов является существенное преобразование структуры перлита. Наряду с колониями, сохранившими морфологию пластинчатого перлита, в поверхностном слое

формируется структура субзеренного типа, относительное содержание которой составляет 0,55 структуры стали (рис. 2, а). Размеры субзерен изменяются в пределах от 100 нм до 150 нм. По границам субзерен и в стыках границ располагаются частицы карбидной фазы, размеры которых изменяются в пределах от 30 нм до 55 нм. Весьма часто частицы второй фазы располагаются в объеме субзерен на линиях дислокаций (рис. 2, б). Размеры таких частиц изменяются в пределах от 10 нм до 15 нм. Скалярная плотность дислокаций в структуре колоний перлита  $\langle \rho \rangle = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ; в субзеренной структуре  $\langle \rho \rangle = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Сопоставляя с приведенными выше результатами, можно отметить, что величина скалярной плотности дислокаций поверхностного слоя превышает в 1,5 раза скалярную плотность дислокаций слоя, расположенного на глубине 10 мм. Подобным же образом (в 1,5 раза) увеличивается и избыточная плотность дислокаций в слое, формирующем поверхность катания.

Структура рельсов в слое, расположенном на расстоянии 10 мм от поверхности выкружки сформирована зернами перлита пластинчатой морфологии. В незначительном количестве присутствуют области «вырожденного перлита» и зерна структурно-свободного феррита (зерна феррита, в объеме которых отсутствуют частицы цементита). На расстоянии 2,0 мм от поверхности рабочей выкружки к указанным выше структурным составляющим стали добавляется перлит деформированный, содержащий пластины цементита, разрушенные на отдельные частицы, смещенные относительно друг друга. В поверхностном слое выкружки, дополнительно к вышеуказанным, формируется структура «феррито-карбидной смеси». Характерной особенностью этой структуры, является наноразмерный диапазон формирующих ее зерен, субзерен и частиц карбидной фазы. Размер зерен и субзерен, формирующих данный тип структуры, изменяется в пределах (40-70) нм. Размер частиц карбидной фазы, расположенных по границам зерен и субзерен, изменяется в пределах (8-20) нм.

Таким образом выполненные исследования структурно-фазовых состояний, дефектной субструктуры и свойств дифференцированно закаленных 100-метровых рельсов ДТ350 в исходном состоянии и после пропущенного тоннажа 1411 млн. т. брутто. Установлено, что независимо от расстояния до поверхности головки рельсов и направления исследования (по центральной оси или по выкружке) закалка сопровождается формированием морфологически многоплановой структуры, представленной зернами пластинчатого перлита, зернами феррито-карбидной смеси и зернами структурно-свободного феррита, располагающимися в виде вкраплений по границам зерен перлита. Осуществлен количественный анализ и выявлены основные параметры, характеризующие состояние структуры стали. Показано, что формирующаяся структура имеет явно выраженный градиентный характер: состояние поверхностного слоя исследуемой рельсовой стали зависит направления исследования (по центральной оси или по выкружке) и глубины залегания анализируемого слоя.

***Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №19-32-60001).***

**ПОЛУЧЕНИЕ ДЛИННОМЕРНЫХ ПРУТКОВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ СПЛАВА Ti-Zr-Nb С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ ДЛЯ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ МЕТОДАМИ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

Шереметьев В.А.<sup>1</sup>, Лукашевич К.Е.<sup>1</sup>, Кудряшова А.А.<sup>1</sup>, Деркач М.А.<sup>1</sup>, Галкин С.П.<sup>1</sup>, Андреев В.А.<sup>2,3</sup>, Прокошкин С.Д.<sup>1</sup>, Браиловский В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС», Москва

<sup>2</sup>ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», Москва

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>4</sup>Ecole de Technologie superieure (Montreal, Canada)

sheremetyev@misis.ru

Метастабильные сплавы с памятью формы на основе Ti-Zr-Nb, проявляющие сверхупругое поведение, демонстрируют сочетание высокой прочности, пластичности, низкого модуля Юнга и повышенной коррозионной стойкости. Сочетание этих характеристик обеспечивает высокий уровень биохимической и биомеханической совместимости и обуславливает высокую перспективность их в качестве материалов для изготовления костных имплантатов. Известно, что термомеханическая обработка (ТМО) является эффективным инструментом для управления структурой, фазовым состоянием и текстурой, что позволяет повышать общий комплекс механических и функциональных свойств. Вместе с тем, правильный выбор методов и режимов обработки давлением в цикле ТМО может решить проблему получения длинномерных прутковых полуфабрикатов малого сечения (диаметром от 3 до 8 мм), которые востребованы при изготовлении костных имплантатов на станках продольного точения с ЧПУ.

Одним из таких решений является ТМО, сочетающая радиально-сдвиговую прокатку (РСП) и ротационную ковку (РК), последеформационный отжиг (ПДО). В последних работах [1-3] продемонстрирована эффективность такого подхода. Показано, что в результате применения высокотемпературной ТМО, включающей горячую РК, сплав Ti-Zr-Nb проявляет повышенную функциональную усталостную долговечность благодаря формированию смешанной динамически полигонизованной и динамически рекристаллизованной структуры  $\beta$ -фазы с благоприятной кристаллографической текстурой в направлении  $\langle 212 \rangle_{\beta}$ , обеспечивающей ресурс обратимой деформации около 5%. Также было показано, что после низкотемпературной ТМО, включающей РК при комнатной температуре и ПДО, в сплаве формируется статически полигонизованная субструктура  $\beta$ -фазы, которая способствует проявлению высокой обратимой деформации за счет сверхупругости ( $\approx 3\%$ ). Определение наиболее предпочтительного с точки зрения последующего применения режима ТМО, формирующего оптимальный комплекс статических и усталостных функциональных свойств, было целью настоящей работы.

В данной работе слиток сплава Ti-19Zr-14Nb (в ат. %) был подвергнут комбинированной ТМО, радиально-сдвиговую прокатку (РСП) при 900 °С; ротационную ковку (РК) при температурах 500-800 °С с охлаждением на воздухе или в воде. Дополнительно к режимам деформации при повышенных температурах в последних проходах сплав был подвергнут низкотемпературной ТМО, включающей РК при комнатной температуре и ПДО при температурах 400-750 °С в течение 30 минут в атмосфере аргона с охлаждением в воде. Структурные характеристики прутков после ТМО изучали методами световой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии с применением метода дифракции обратно отраженных электронов (EBSD). Исследование механических и функциональных свойств осуществляли путем проведения статических испытания на растяжение до разрыва и циклических испытаний по схеме «деформация растяжением на 0,5% - разгрузка» с накоплением по 0,5% деформации в каждом цикле до разрушения. Функциональную усталостную долговечность оценивали в условиях циклических испытаний по схеме трехточечного изгиба с контролем по напряжению.

В результате рентгеноструктурного анализа выявлено, что во всех случаях основной фазовой составляющей является ОЦК  $\beta$ -фаза. Незначительное количество  $\alpha'$ -мартенсита также присутствует в составе сплава после большинства режимов ТМО. Комбинированная низкотемпературная ТМО, включающая РСП с последующими теплой РК при 600°C и холодной РК ( $\epsilon = 0,27$ ), формирует наследуемую после РСП неоднородную структуру. При перемещении от периферии к центру динамически рекристаллизованная структура со средним размером зерна 6 мкм сменяется полигонизованной субструктурой с размером зерна 14 мкм. После ПДО при 550°C локально формируется значительное количество небольших статически рекристаллизованных зерен с сохранением незначительной неоднородности. С повышением температуры ПДО до 600°C процесс рекристаллизации распространяется на все поперечное сечение прутка, что способствует усреднению среднего размера зерна по сечению. Последующее повышение температуры ПДО до 750°C формирует статически рекристаллизованную структуру со средним размером 20 мкм. Комбинированная высокотемпературная ТМО, включающая РСП с последующей РК в диапазоне температур от 500 до 800°C. После РК при 500°C неоднородность структуры сохраняется. Повышение температуры РК до 800°C формирует в  $\beta$ -фазе преимущественно динамически полигонизованную структуру со средним размером зерна 28 мкм.

В результате определения механических и функциональных свойств показано, что низкотемпературная ТМО, включающая ПДО при 550°C, способствует проявлению в сплаве высокого уровня функциональных свойств: низкий модуль Юнга, большая разность между дислокационным и фазовым пределом текучести, высокое значение обратимой деформации ( $\epsilon_r \approx 5,2\%$ ). Также показано, что сплав после высокотемпературной ТМО с РК при температуре 700 °C демонстрирует наилучшую функциональную усталостную долговечность в условиях испытаний на изгиб. Такое преимущество может быть достигнуто за счет формирования в прутковом полуфабрикate благоприятной кристаллографической текстуры в направлении вытяжки способствующей реализации максимальной обратимой деформации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. Sheremetyev, A. Kudryashova, S. Dubinskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Structure and functional properties of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermomechanical treatment. J. Alloys Compd., 737 (2018) 678-683.
2. V. Sheremetyev, A. Kudryashova, S. Dubinskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Structure and functional properties of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermomechanical treatment. J. Alloys Compd., 800 (2019) 320-326.
3. A. Kudryashova, V. Sheremetyev, K. Lukashevich, V. Cheverikin, K. Inaekyan, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti-18Zr-14Nb alloy for orthopedic implants. J. Alloys Compd., 843 (2020),

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИ  
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СИНТЕЗЕ НА  
СТРУКТУРУ И МАРТЕНСИТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОРИСТОМ СПЛАВЕ TiNi**

**Реснина Н.Н.<sup>1</sup>, Рубаник В.В. мл.<sup>2</sup>, Рубаник В.В.<sup>2</sup>, Беляев С.П.<sup>1</sup>, Кулак М.М.<sup>2</sup>,  
Чепела Д.В.<sup>1</sup>, Калганов Д.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский Государственный Университет,  
Санкт-Петербург, Россия, resnat@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь*

Пористые сплавы на основе TiNi получают методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из смеси порошков титана и никеля. Особенностью структуры таких материалов являются высокая открытая пористость (50 – 70 %), неоднородный фазовый состав (помимо фазы TiNi, присутствуют Ti<sub>2</sub>Ni, Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, TiNi<sub>3</sub>), неоднородный химический состав фазы TiNi (присутствуют области с различной концентрацией никеля). Это оказывает негативное влияние на функциональные свойства пористого никелида титана. Поэтому крайне важным является усовершенствование метода СВС для получения более однородной структуры сплава. При кристаллизации сплавов, получаемых традиционными методами, ультразвуковое воздействие позволяет формировать однородную структуру с мелким размером зерна. Поэтому было предположено, что ультразвуковые колебаний (УЗК), действующие в процессе СВС, могут оказать влияние на структуру и свойства пористого сплава TiNi. В связи с этим целью данной работы явилась разработка метода СВС+УЗК, синтез пористых сплавов и исследование влияние УЗК на их структуру и свойства.

Смесь порошков титана и никеля в соотношении 50 на 50 ат.% засыпали в кварцевую трубку и помещали на торец волновода, который располагался в камере реактора. Смесь нагревали до температуры 350 °С, выдерживали 1 час и инициировали реакцию СВС с воздействием ультразвука на стадиях горения и догорания или на стадии горения. В работе варьировали форму и материал волновода и длительность УЗК воздействия.

В работе впервые получены пористые образцы сплава TiNi методом СВС+УЗК. Показано, что УЗК воздействие слабо влияет на пористую структуру сплава, однако приводит к расслоению по фазовому составу. В образцах, полученных без УЗК, частицы вторичных фаз и области фазы TiNi с различным содержанием никеля равномерно распределены по объему сплава. В образцах, полученных методом СВС+УЗК, наблюдаются области, содержащие частицы фазы Ti<sub>2</sub>Ni и фазы TiNi с избытком титана, и области, включающие в себя частицы фаз Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, TiNi<sub>3</sub> и фазу TiNi с избытком никеля. Увеличение длительности УЗК воздействия увеличивает долю областей, включающих в себя частицы Ti<sub>2</sub>Ni и фазу TiNi с эквиатомным составом или избытком титана. Изменение формы волновода и его материала оказывают слабое влияние на пористую структуру или распределение фаз. Воздействие УЗК на стадии горения не оказывает влияние на структуру и свойства пористого сплава. Особенности мартенситных переходов полностью определяются структурой сплава и долей областей фазы TiNi с различным химическим составом.

***Работа выполнена в рамках совместного гранта РФФИ-БФФИ  
№ 18-19-00226 (РФФИ), №Т20Р-377 (БРФФИ).***



**ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TiNi,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ ЭЛЕКТРО-ДУГОВОЙ НАПЛАВКИ**

**Беляев С.П.<sup>1</sup>, Palani I.A.<sup>2</sup>, Реснина Н.Н.<sup>1</sup>, Shalini Singh<sup>2</sup>,  
Mani Prabu S. S.<sup>2</sup>, Vikbaev R.<sup>1</sup>, Jayachandran S.<sup>2</sup>, Karaseva U.<sup>1</sup>, Kalganov V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Indian Institute of Technology Indore, Indore 453552, India,  
E-mail: spbelyaev@mail.ru

Одним из перспективных способов получения изделий сложной формы из сплавов с памятью формы на основе TiNi является метод послойной электродуговой наплавки. В этом методе проволока из никелида титана используется как расходный материал, а разогрев осуществляется электрической дугой. Получаемые образцы имеют несколько особенностей микроструктуры, заключающиеся в том, что они состоят из столбчатых зерен ориентированных вдоль высоты образца, и, кроме того, образцы характеризуются неоднородным распределением химических элементов по слоям, что связано с тем, что при наплавке часть материала подложки подплавляется и смешивается с расплавом TiNi. Ориентация столбчатых зерен и неоднородный химический и фазовый состав образцов должны оказывать влияние на механические и функциональные свойства образцов. Целью настоящего исследования явилось изучение функционального поведения многослойных образцов сплава TiNi, полученных методом электродуговой послойной наплавки.

Многослойные образцы (стенки) сплава TiNi получали методом послойной электродуговой наплавки на титановую подложку в среде аргона. Стенки разрезали на пластины (поперек слоев) из которых вырезали образцы для растяжения. Образцы отжигали при температуре 450 °С 10 часов чтобы выровнять концентрацию элементов внутри слоя. В отожженных образцах исследовали проявление эффекта памяти формы после предварительного деформирования в мартенситном состоянии, изменение обратимой деформации при охлаждении и нагревании под постоянным напряжением, эффект обратимой памяти формы, псевдоупругость в режиме растяжения или сжатия.

Полученные результаты показали, что вне зависимости от способа предварительного деформирования (активное деформирование в мартенситном состоянии или охлаждение под напряжением) и режима (растяжение или сжатие) величина максимальной обратимой деформации не превышает 3 %, что в два-три раза меньше, чем в образцах сплава TiNi, полученных традиционными методами. Это может быть связано с текстурой, которая формируется в слоях. Величина эффекта обратимой памяти формы зависит от того, одинаковый ли химический и фазовый состав имеют слои. Так, в образцах, содержащих слои с различным составом величина обратимой деформации составляла 2 %, а в образцах, содержащих слои с одинаковым составом – 1 %. Это может быть связано с тем, что граница между слоями с различной структурой может выступать в качестве дополнительного места возникновения ориентированных внутренних напряжений. Эффект псевдоупругости, напротив, не проявляется в образцах с разной структурой слоев, и имеет место в образцах, где структура слоев одинаковая. Это связано с различием температур мартенситных переходов в слоях, что не позволяет реализоваться эффекту псевдоупругости.

**Работа выполнена в рамках совместного проекта РФФ-DST (РФФ # 19-49-02014, DST #DST/INT/RUS/RSF/P-36).**

## МЕХАНОЦИКЛИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ СПЛАВА $Ti_{49}Ni_{51}$ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКЕ ПОСЛЕ АКТИВНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Иванов А.М.<sup>1</sup>, Габриелян А.Х.<sup>1</sup>, Беляев С.П.<sup>1</sup>, Реснина Н.Н.<sup>1</sup>, Андреев В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет,  
г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: ileavenovasky@gmail.com

За последнее десятилетие было показано, что термоупругое мартенситное превращение может быть реализовано в сплавах TiNi нестехиометрического состава при изотермической выдержке. Более того, такое превращение сопровождается изменением обратимой деформации, если материал находится под нагрузкой. Это позволяет проектировать новые устройства, работающие в узком интервале температур, что расширяет область применения сплавов с памятью формы. Однако важным вопросом остается исследование стабильности величины изотермической деформации при повторяющихся циклах нагружения, поскольку большинство устройств работают в режиме многократного действия.

Целью настоящей работы явилось исследование стабильности изменения обратимой деформации в процессе многократной изотермической выдержки после активного деформирования сплава  $Ti_{49}Ni_{51}$ . Проволочные образцы сплава диаметром 1,5 мм и длиной 100 мм были закалены от 850 °С в воде и подвергнуты 10 теплосменам в интервале температур мартенситных переходов (-196 °С до 100 °С) для стабилизации свойств сплава при термоциклировании. После указанной обработки сплав испытывал  $B2 \leftrightarrow B19'$  мартенситное превращение при охлаждении и нагревании. Ранее было показано, что в исследуемом сплаве прямое мартенситное превращение может быть реализовано не только при охлаждении, но и при изотермической выдержке в интервале температур, близких к температуре  $M_s$ . Показано, что максимальная доля сплава, которая переходит в мартенситную фазу при изотермической выдержке, составляет 45 %. Более того, установлено, что выдержка при постоянной температуре после активной нагрузки при температурах, близких к  $M_s$ , сопровождается изменением обратимой деформации. Для исследования стабильности свойств образцы были подвергнуты 10 циклам «нагрузка-выдержка-разгрузка-нагрев» в которых нагрузка в каждом цикле осуществлялась до 150 или 300 МПа. Образцы выдерживали при температурах  $M_s^\sigma$ ,  $M_s^\sigma - 3$  °С или  $M_s^\sigma - 6$  °С. Выдержка составляла 15 минут.

Полученные результаты показали, что вне зависимости от действующей нагрузки и температуры, максимальная изотермическая деформация наблюдается в первом цикле. Дальнейшее механоциклирование приводит к уменьшению изотермической деформации, фазового предела текучести и необратимой деформации. Показано, что чем меньше величина напряжения при выдержке, тем меньше изменения изотермической деформации с циклами. Таким образом, можно заключить, что изотермическая деформация является нестабильной и уменьшается с циклами.

**Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №18-19-00226-П).**

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЗАРЯДОВ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ 2-D СТРУКТУРИРОВАННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Одринский А.П.

ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»,  
Витебск, Беларусь, E-mail: a.odrinsky@gmail.com

В настоящее время широкое распространение получили методы кинетической спектроскопии, отслеживающие изменение с температурой реакции на возбуждение на основе регистрации, анализа и обработки больших объемов данных «data acquisition»-системой, совмещенной с персональным компьютером. Оработка технологий формирования полупроводниковых структур в электронной промышленности на базе кинетической спектроскопии глубоких уровней (DLTS [1]) породила предложение коммерчески доступных DLTS-спектрометров [2], в том числе с применением возбуждения светом, эффективного с повышением удельного сопротивления материала ( $\rho \geq 10^3$  Ом см). Снижение концентрации свободных носителей заряда в высокоомных и полуизолирующих материалах ограничивает экранирование пространственных неоднородностей потенциального рельефа, усиливая влияние активности глубокоуровневых дефектов, в первую очередь, как центров локализации заряда (ЦЛЗ), определяющих потенциальный рельеф кристалла. Здесь изучение процессов локализации и делокализации заряда на базе кинетической спектроскопии релаксации фототока (PICTS), с привлечением апробированных методик DLTS-анализа, представляет интерес как с точки зрения физики, так и развития методов контроля формирования различного рода нелинейно-оптических, оптоэлектронных и др. приборов и устройств улучшенной функциональности.

Мы использовали PICTS-спектроскопию при изучении процессов делокализации заряда в низкоразмерных системах — 2D-структурированных монокристаллах сегнетоэлектриков-полупроводников  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$ . Систематические исследования обнаружили набор идентичных процессов тепловой делокализации заряда [3-6]. Температура их регистрации коррелирует с рядом характеристик кристалла. Так в сегнето-фазе  $\text{TlInS}_2$  делокализация заряда с ЦЛЗ хорошо сопоставима изменениям поляризационных характеристик кристалла [3,4], пироэлектрического тока [5], скорости распространения ультразвука [6], термостимулированной проводимости [7]. Вклад ЦЛЗ в формирование пространственной неоднородности локализации заряда в  $\text{TlGaSe}_2$  кардинально меняет ток деполяризации кристалла [8]. Определены связанные с нарушением локальной электронейтральности кристалла особенности развития с температурой процессов делокализации заряда [4,9,10], включая процессы, наблюдаемые в области фазовых переходов [4,9].

Уже на ранних этапах исследований мониторинг обнаружил реакцию кристалла на свет не ограниченную изменением проводимости, с аномалиями, предполагающими вклад фотовольтаических явлений. С целью корректности последующего off-line анализа массив данных, типовой для кинетической спектроскопии релаксации фототока, был дополнен включением регистрации реакции фотоотклика образца. Комплексный анализ прояснил механизм возникновения аномалий реакции  $\text{TlGaSe}_2$  на возбуждении с  $h\nu_0 \geq E_g$  как связанный с пространственно-неоднородным заполнением ЦЛЗ — электретным состоянием с участием ЦЛЗ А3 в области  $T \sim 170\text{—}200$  К, а также ЦЛЗ А4 в области  $T \sim 200\text{—}235$  К [11]. С повышением температуры  $T \geq 235$  К обнаружена смена механизма формирования аномалий. Здесь доминирующий механизм аномальной реакции на свет обусловлен пространственно-неоднородным распределением нелокализованного заряда в объеме кристалла с нарушением локальной электронейтральности, что заставляет предполагать смещение свободных носителей заряда действием сил не электрической природы — фотогальваническую эдс [11]. Изменив алгоритм регистрации данных, на основе специально развитого программного модуля интерактивного управления регистрацией, проведены

исследования эволюции реакции на свет в изотермическом режиме, в зависимости от налагаемого внешнего напряжения и энергии фотонов [12]. Развитие аномалий реакции с увеличением напряженности внешнего поля подтвердило действие в  $\text{TlGaSe}_2$  фотогальванического тока не коллинеарного току проводимости кристалла, ведущего к межслоевому разделению носителей заряда. Эволюция реакции на свет кристалла, приведенного в состояние термодинамического равновесия, не охлаждавшегося до температуры сегнето-фазы, вскрыла причинно-следственные связи: доминирующий характер фотогальванического тока в формировании электретных состояний пространственно-неоднородного заполнения ЦЛЗ как результате действия фотогальванического тока [12].

Таким образом, исследования 2D-структурированных монокристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников методом кинетической спектроскопии делокализации заряда показали эффективность и перспективы метода в изучении процессов делокализации заряда с ЦЛЗ в сегнетоэлектрике, в условиях малого возмущения доменной структуры. А лежащий в его основе принцип отслеживания эволюции реакции на свет при изменении тех или иных условий эксперимента является мощным методом исследования, позволяя углубить понимание явлений в электронной подсистеме кристалла, в частности идентифицировать действие на носителей заряда сил не электрической природы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] D.V. Lang Deep level transient spectroscopy a new method to characterise traps in semiconductors. // J. Appl. Phys. - 1974. - Vol. 45, № 7. - P. 3023-3032.

[2] Sula Technologies develops, manufactures, and markets commercial instrumentation for Deep Level Transient Spectroscopy. [Electronic resource] // Sula Technologies. - Mode of access: <http://sulatech.com/index.shtml>.

[3] M.-H.Yu Seyidov, R. Suleymanov, F. Mikailzade, E. Kargin, A. Odrinsky Characterization of Deep Level Defects and Thermally Stimulated Depolarization Phenomena in La - doped  $\text{TlInS}_2$  Layered Semiconductor // JAP. — 2015. — V. 117. — P. 224104 (11 pp.).

[4] А.П.Одринский, Т.Г. Мамедов, М.Н.Ю. Seyidov, В.Б. Алиева. Фотоэлектрическая активность структурных дефектов монокристалла сегнетоэлектр.-полупроводника  $\text{TlInS}_2:\text{La}$  // ФТТ. — 2014. — Т. 56, №8. — С. 1554—1558.

[5] М.-Н.Ю Seyidov, А.П. Одринский, R. A. Suleymanov, E. Acar, Т.Г Мамедов, В.Б.Алиева Пироэлектрические свойства и дефекты структуры слоистого кристалла  $\text{TlInS}_2$ , легированного лантаном // ФТТ. — 2014.— Т. 56, №10. — С. 1964—1969.

[6] М.-Н.Ю Seyidov, R.A. Suleymanov, A.P. Odrinsky, C. Kirbaş. // Effect of deep native defects on ultrasound propagation in  $\text{TlInS}_2$  layered crystal/ Physica B: Physics of Condensed Matter (2016), 497. - p 86-92.

[7] S.S. Ozdemir, M. Bucurgat, Characteristics of traps in  $\text{TlInS}_2$  single crystals. Current Applied Physics 13. - 1948 (2013).

[8] М.-Н.Ю Seyidov, F. A. Mikailzade, T.Uzun, A. P. Odrinsky, E.Yakar, V. B. Aliyeva, S. S. Babayev, T. Mammadov Identification of Intrinsic Deep Level Defects Responsible for Electret Behavior in  $\text{TlGaSe}_2$  Layered Semiconductor // Physica B. — 2016. — V. 483. — P. 82—89.

[9] А.П. Одринский, Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия сегнетоэлектрика - полупроводника  $\text{TlGaSe}_2$  // ФТТ. — 2014. — Т. 56, № 2. — С. 331—336.

[10] А. П. Одринский, Эффект модификации вклада термоэмиссии локализованных зарядов в релаксацию фотоотклика монокристалла  $\text{TlGaSe}_2$ . / ФТТ. - 2020. - Т.62, №4. - С. 596-602.

[11] А.П. Одринский, М.-Н.Ю Seyidov, Т.Г. Мамедов, В.Б. Алиева. Параметрический резонанс и фотогальванические токи в слоистом кристалле  $\text{TlGaSe}_2$  // ФТТ. — 2017. — Т. 59, № 3. — С. 447—452.

[12] А.П. Одринский, Фотогальванические токи и электрическая неоднородность 2-D структурированного монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника. / ФТТ. 2021. - Т.63, №8. - С. 1024-1029.

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКИ В КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ СПЛАВА МА14 ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА ВОЗДУХЕ

Полюянов В.А.<sup>1</sup>, Мерсон Е.Д.<sup>1</sup>, Мягих П.Н.<sup>1</sup>, Мерсон Д.Л.<sup>1</sup>, Виноградов А.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НИИ прогрессивных технологий, ТГУ, Тольятти, Россия,

<sup>2</sup> Норвежский технологический университет, г. Тронхейм, Норвегия

E-mail: vitaliy.poluyanov@gmail.com

Деформируемые магниевые сплавы в последнее время становятся все более популярными и перспективными конструкционными материалами технического и медицинского назначения в силу их уникального комплекса физических и механических свойств. Тем не менее, их массовое применение в промышленности ограничено рядом недостатков, одним из которых является низкая стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН). Механизм КРН до сих пор изучен недостаточно, однако существует мнение о том, что КРН магниевых сплавов, так же как, например, и водородная хрупкость сталей, инициировано воздействием диффузионно-подвижного водорода, который попадает в металл из коррозионной среды в результате протекания электрохимических процессов на поверхности [1,2]. Из данной теории следует, что КРН магниевых сплавов должно проявляться при механических испытаниях не только в коррозионной среде, но и на воздухе, если образцы были предварительно насыщены диффузионно-подвижным водородом, например, путем их длительной выдержки в коррозионном растворе. При этом увеличение продолжительности предварительной выдержки должно приводить к увеличению содержания диффузионно-подвижного водорода, и как следствие к усилению КРН. Таким образом, целью данной работы было установить влияние времени предварительной выдержки в коррозионной среде на механические свойства магниевого сплава МА14 при испытаниях на воздухе.

В качестве исследуемого материала в данной работе использовали магниевый сплав МА14 в виде экструдированного прутка, из которого путем токарной обработки были изготовлены цилиндрические резьбовые образцы с размером рабочей части 30×6 мм. Механические испытания проводили на воздухе по схеме одноосного растяжения при скорости  $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  в различных состояниях: 1) в исходном состоянии, 2) после выдержки в коррозионной среде разной продолжительности, 3) после выдержки в коррозионной среде и последующего удаления продуктов коррозии. В качестве коррозионной среды использовался водный раствор состава 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, а удаление продуктов коррозии проводилось путем выдержки образцов в водном растворе 20% CrO<sub>3</sub> + 1% AgNO<sub>3</sub>. Анализ поверхности разрушения проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JCM-6000 (JEOL), а при анализе боковой поверхности образцов использовался конфокальный лазерный сканирующий микроскоп (КЛСМ) Lext OLS4000.

В результате проведения механических испытаний установлено, что образцы, не взаимодействовавшие с коррозионной средой испытанные на воздухе, показывают довольно высокие значения деформации до разрушения и предела прочности, около 35% (по перемещению траверсы) и 275 МПа соответственно (рис. 1). Относительно небольшая предварительная выдержка образцов в коррозионной среде в течение 1,5 ч. достаточно сильно снижает деформацию до разрушения, которая составляет около 15%, причем дальнейшее увеличение длительности выдержки снижает удлинение в меньшей степени. Также установлено, что прочность образцов с

увеличением продолжительности предварительной выдержки в коррозионной среде линейно снижается (рис. 1б).

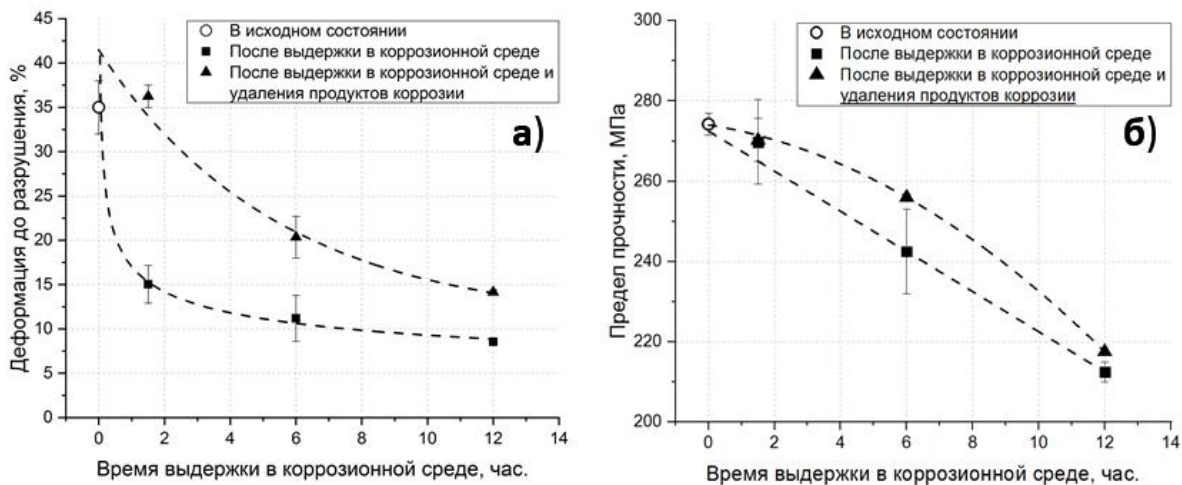


Рисунок 1 - Зависимость деформации до разрушения (а) и предела прочности (б) от времени предварительной выдержки в коррозионной среде до и после удаления продуктов коррозии

В результате фрактографического анализа было установлено, что образцы, не взаимодействовавшие с коррозионной средой, показывают вязкий характер разрушения, о чем свидетельствует ямочный рельеф поверхности излома. При этом образцы, предварительно выдержанные в коррозионной среде после испытания на воздухе, на поверхности разрушения имеют кольцевую зону с морфологией хрупкого разрушения в периферийной области вдоль боковой поверхности рабочей части образца. Также стоит отметить, что площадь этой хрупкой зоны увеличивается с увеличением длительности предварительной выдержки в агрессивном растворе. Центральная часть изломов, при этом, вязкая, полностью повторяет морфологию изломов образцов, испытанных в исходном состоянии. Вместе с тем, на поверхности разрушения, в непосредственной близости к боковой поверхности образцов были обнаружены продукты коррозии, при этом коррозионная среда не могла попасть туда в процессе предварительной выдержки.

В результате анализа боковой поверхности образцов было установлено, что в процессе предварительной выдержки в коррозионной среде на поверхности материала образуется плотная корка продуктов коррозии. При оценке массы продуктов коррозии на поверхности образцов было обнаружено, что интенсивность их образования при длительности выдержки до 6 ч. достаточно высокая, но при дальнейшем увеличении продолжительности предварительной выдержки в агрессивном растворе, масса продуктов коррозии не меняется. В результате оценки интенсивности процесса коррозии при выдержке образцов в агрессивной среде гравиметрическим методом, было установлено, что потеря массы материала линейно увеличивается с увеличением времени предварительной выдержки. Кроме того, показано, что увеличение длительности взаимодействия образцов с коррозионной средой приводит к уменьшению диаметра живого сечения материала, а также к увеличению шероховатости поверхности рабочей части, что хорошо объясняет показанную на рисунке 1б соответствующую зависимость предела прочности от времени выдержки.

На первый взгляд результаты, полученные в ходе данного исследования, указывает на то, что вероятной причиной охрупчивания образцов, действительно, является воздействие диффузионно-подвижного водорода, насыщение которым происходило при выдержке образцов в коррозионном растворе в результате электрохимических процессов, происходящих на поверхности материала. Однако если после предварительной выдержки в коррозионной среде с поверхности образцов

удалить продукты коррозии и испытать на воздухе, то наблюдается частичное, но при этом довольно сильное восстановление пластичности металла. В частности, пластичность образца, выдержанного в коррозионной среде в течение 1,5 ч., показавшего наибольшее охрупчивание, почти полностью восстанавливается после удаления продуктов коррозии (рис. 1а). При этом на поверхности разрушения образцов полностью отсутствует хрупкая зона, более того, излом, при этом, полностью вязкий, как у исходных образцов после механических испытаний на воздухе.

Данные результаты ставят под сомнение версию воздействия диффузионно-подвижного водорода, т.к. он не мог удалиться из металла, только лишь в результате проведения процедуры удаления продуктов коррозии. Таким образом, можно заключить, что влияние диффузионно-подвижного водорода на механические свойства сплава МА14 незначительно. Можно предположить, что основной причиной охрупчивания является воздействие коррозионной среды, которая может оставаться в жидком виде в порах и других несплошностях продуктов коррозии после извлечения образцов из раствора. О чем также свидетельствует краевые области поверхности разрушения, покрытые продуктами коррозии. При этом остаточное снижение прочности и пластичности связано с необратимыми коррозионными повреждениями поверхности образцов, выступающими в роли концентраторов напряжений.

***Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 18-19-00592).***

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Atrens A. et al. Stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys // Stress Corrosion Cracking. Elsevier. Vol. 13. pp. 341–380. (2011).
2. Kappes M., Iannuzzi M., Carranza R.M. Hydrogen Embrittlement of Magnesium and Magnesium Alloys: A Review // J. Electrochem. Soc. Vol. 160. pp. 168–178. (2013).

## **ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТИ И ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ НА ТЕЧЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО МАТЕРИАЛА**

**Целищев Ю.Г., Шамсутдинов А.Ш., Нечаев А.И.**

*ПФИЦ УрО РАН, Пермь, Россия*

*tselishch@yandex.ru*

Применение порошкообразных материалов в качестве компонентов дисперсных композиций или в качестве готовых к использованию материалов сопровождается их течением. Широкое применение порошкообразных материалов в различных отраслях промышленности - химической, порошковой металлургии, пищевой, фармацевтической, косметической и др. связано с необходимостью реализации в процессах высоких показателей их текучести. Текучесть порошков оказывает существенное влияние также на работоспособность технологических установок по измельчению, перемешиванию, транспортировке и дозированию частиц.

Показатели текучести порошкообразных материалов зависят от размеров и формы частиц, наличия жидкости и её количества, гранулометрического состава порошков, условий их хранения и использования, свойств частиц, жидкости и окружающей среды. Наличие жидкой фазы, химически-инертной к частицам порошкообразного материала, приводит к появлению жидких прослоек в порах материала и в местах контакта частиц, изменению сил взаимодействия частиц - возникновению в прослойках капиллярных сил и к уменьшению электростатических и ван-дер-ваальсовых сил между частицами [1-3].

Целью работы являлось определение влияния жидкости, её содержания и дисперсности частиц на закономерности течения порошкообразного материала и оценка величины и влияния капиллярных сил взаимодействия частиц на его течение.

Появление капиллярных сил между частицами порошка с жидкостью приводит к изменению сил взаимодействия частиц и, как следствие, к изменению характера и закономерностей течения порошка. Исследования основных закономерностей течения порошков в зависимости от размеров частиц, содержания жидкости и режимов течения были проведены на реометрах Rheotest 2.1 и RN4.1 с модифицированными для исследования течения порошков измерительными ячейками и на порошковом реометре Freeman FT4.

В качестве модельных объектов для исследований были выбраны порошки диоксида титана и стеклянных микрошариков марки СМШ. Частицы диоксида титана характеризуется средними размерами 0,2-1 мкм и зернистой формой. Стеклянные микрошарики СМШ характеризуются сферической или близкой к ней формой. Для исследований использованы разные фракции частиц порошка СМШ с размерами от 20 до 630 мкм. В качестве жидкости, образующей дисперсионную среду, выбрана вода.

Определялись закономерности течения сухих и влажных порошков в широком диапазоне изменения их влагосодержания при различных режимах течения. Исследовались разные показатели течения - сопротивление сдвигу, когезия, энергия течения, коэффициент текучести, индексы текучести и стабильности.

Величина приложенных к порошку момента силы или напряжения сдвига, при которых происходит «срыв» порошка и начинается его течение принималось за величину предела текучести порошка ( $\tau_r$ ). Из полученной зависимости предела текучести порошка оксида титана от его влагосодержания (рис. 1) видно, что зависимость имеет выраженный экстремальный характер с максимумом при 3,3 % об.



содержанию влаги. При содержании влаги более 5,5 % об. зависимость приближается к равновесной.

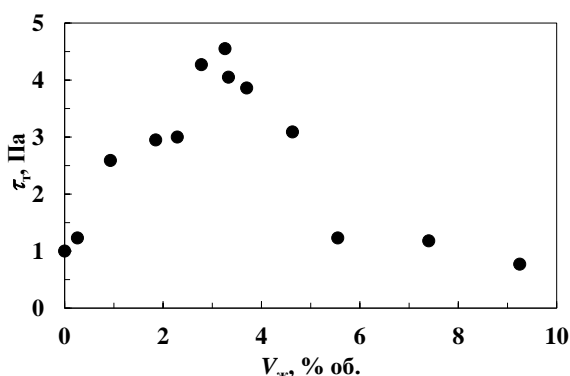


Рисунок 1 - Зависимость предела текучести  $\tau_r$  порошка оксида титана от его влагосодержания  $V_{ж}$

Определена зависимость коэффициента текучести ( $K_T$ ) различных фракций порошка СМШ от содержания воды (рис. 2) и области с его различной текучестью: свободнотекучего порошка при  $K_T \geq 10$  (область I), легкотекучего -  $K_T = [4-10]$  (II), среднетекучего -  $K_T = [2-4]$  (III), плохотекучего -  $K_T = [1-2]$  (IV), нетекучего при  $K_T \leq 1$  (V).

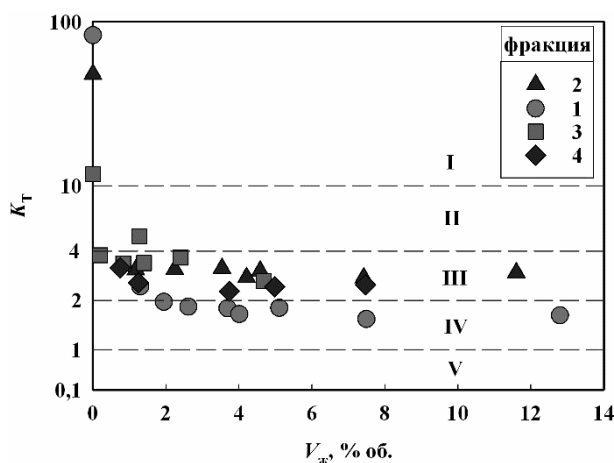


Рисунок 2 - Зависимость коэффициента  $K_T$  порошка СМШ от содержания воды. Фракции частиц (мкм): 1 – (20-50), 2 – (100-200), 3 – (500-650), 4 – смесь (20-50)+(500-650)

Видно (рис. 2), что все фракции сухого порошка характеризуются хорошей текучестью ( $K_T > 10$ , область I). Введение жидкости даже в небольшом количестве сопровождается значительным ухудшением текучести всех фракций порошка с переходом их текучести в области III-IV. Течение сухого образца 4 из смеси частиц (20-50) и (500-650) мкм сопровождается разделением фракций и седиментацией мелких частиц, неопределённостью  $K_T$ . При введении в порошок влаги от 0,7 % об. и более фракции перестают разделяться, т. к. частицы мелкой фракции начинают удерживаться капиллярными силами в жидких прослойках в порах, образуемых частицами крупной фракции, что было определено при микроскопических исследованиях порошков.

Значения индексов стабильности и скорости течения фракций сухих и влажных порошков показали, что большинство фракций характеризуются хорошей стабильностью течения и низкой чувствительностью к изменению скорости течения. Также определено, что увеличение влагосодержания до 3-4 % об. приводит к росту

показателей когезии и энергии течения мелких и средних фракций 1 и 2, и смеси частиц 4 порошка СМШ, что сопровождается ухудшением их текучести.

Оценена величина капиллярных сил, действующих в жидких прослойках в местах контакта частиц и влияющих на течение порошков. Так как непосредственное измерение сил вследствие малых размеров частиц и прослоек, и величин сил связано со значительными трудностями, то нами для исследований было использовано экспериментальное и расчётное моделирование, учитывающее параметры частиц и жидкой прослойки. Полученное хорошее совпадение экспериментальных и расчётных значений сил между модельными частицами позволило нам использовать предложенные расчётные зависимости для исследований.

Определено, что максимальное значение капиллярной силы ( $F_k$ ) достигается для «контактирующих» частиц (кривые 1, 1' на рис. 3). С увеличением зазора между частицами (кривые 2-6, 2'-6') силы  $F_k$  уменьшаются. Результаты расчётов качественно согласуются с полученными зависимостями предела и коэффициента текучести микродисперсных частиц от содержания воды в порошке (рис. 1, 2).

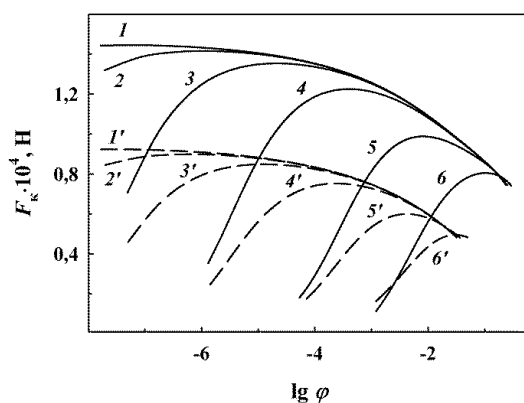


Рисунок 3 - Зависимость  $F_k$  от объема прослойки при изменении зазора  $h$  (мкм): 1, 1' – 0,001; 2, 2' – 0,01; 3, 3' – 0,1; 4, 4' – 1; 5, 5' – 10; 6, 6' – 50. Угол  $\theta$  (°): 1 - 6 – 0; 1' - 6' – 50

Зависимости  $F_k$  получены для частиц СМШ размером 630 мкм, углом их смачивания водой ( $\theta$ )  $0^\circ$  и  $50^\circ$ , при изменении объема жидкой прослойки  $\varphi$  ( $\varphi = V_{жл} / (2 \cdot V_c)$  - отношение объема прослойки к объему частиц).

Таким образом, по результатам исследований получено, что появление и изменение содержания влаги в порошкообразном материале сопровождается изменением характера и показателей его течения вследствие действия капиллярных сил в жидкой прослойке между частицами. Предложенная расчётная модель определения капиллярных сил позволяет качественно оценить их величину между частицами порошка.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00861\_a.**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. М. Химия, 1976, 432 с.
2. Исаев Е. А., Чернецкая И. Е. Гранулообразование; теория и эксперимент. Курск. ЮЗГУ, 2015, 227 с.
3. Megias-Alguacil D., Gauckler L.J. Capillary and van der Waals forces between uncharged colloidal particles linked by a liquid bridge. Colloid Polym Sci, 2010, no.288, pp. 133-139.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТА ПРУТКОВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ СВЕРХУПРУГОГО Ti-18Zr-15Nb (ат. %) СПЛАВА ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

Лукашевич К. Е.<sup>1</sup>, Шереметьев В. А.<sup>1</sup>, Галкин С. П.<sup>1</sup>, Андреев В. А.<sup>2,3</sup>,  
Прокошкин С.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС», Москва

<sup>2</sup>ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», Москва

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
4lukash4@gmail.com

Чистый титан и его сплавы, такие как Ti-6Al-4V, а также сплавы с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана получили широкое распространение среди биомедицинских материалов из-за их превосходной коррозионной стойкости, высокой предельной прочности и способности к остеоинтеграции [1-4]. Однако, возможное высвобождение токсичных ионов ванадия в сплаве Ti-6Al-4V и никеля в СПФ Ti-Ni может вызывать цитотоксические и аллергические эффекты [5, 6]. Поэтому большое внимание уделяется новым безникелевым бета-титановым сплавам, содержащим нетоксичные и высоко биосовместимые легирующие элементы [7, 8]. Метастабильные сплавы СПФ на основе Ti-Zr-Nb демонстрируют сочетание высокой прочности, пластичности, низкого модуля Юнга и повышенной коррозионной стойкости. Комбинация биохимической и биомеханической совместимости делает СПФ на основе Ti-Zr-Nb перспективными для медицинского применения.

Термомеханическая обработка (ТМО) является инструментом для эффективного управления структурой, фазовым состоянием и текстурой, а также механическими и функциональными свойствами титановых СПФ. Оптимизация технологии обработки сплава для создания подходящих микроструктур в полуфабрикатах, необходимых для производства костных имплантатов, является одной из важнейших задач современного материаловедения. ТМО, сочетающая радиально-сдвиговую прокатку (РСП) и ротационную ковку (РК), последеформационный отжиг (ПДО) является одним из перспективных подходов для получения высококачественных длинномерных прутков круглого сечения из СПФ на основе Ti-Zr-Nb [9-11]. РСП является технологически эффективным методом получения круглого сортового проката, однако заготовки, получаемые этим способом ограничены по диаметру (не более 10 мм), а также структура, сформированная в ходе процесса, неоднородна по всему сечению заготовки. С целью получения прутковых заготовок диаметром 3–8 мм с высоким качеством поверхности целесообразно применение РК, в ходе которой происходит дополнительное выравнивание внутреннего строения материала по поперечному сечению. Последеформационный отжиг позволяет осуществить прецизионное управление структурно-фазовым состоянием на финальной стадии ТМО.

В работах [10, 11], посвященных исследованию влияния режимов ТМО на структуру и свойства прутковых полуфабрикатов из сплава на основе Ti-Zr-Nb, было показано, что в результате высокотемпературной ТМО, включающей РК, в сплаве формируется смешанная динамически полигонизованная и рекристаллизованная структура  $\beta$ -фазы с благоприятным кристаллографической текстурой в направлении  $\langle 212 \rangle_{\beta}$ , обеспечивающая ресурс обратимой деформации около 5%. Также было выявлено, что комбинация низкотемпературной ТМО, включающая холодную РК и последеформационный отжиг формирует в сплаве статически полигонизованную субструктуру  $\beta$ -фазы, малоугловые границы которой проницаемы для мартенситных превращений, что благоприятно влияет на функциональные свойства, так материал имел самую высокую сверхупругую обратимую деформацию ( $\approx 3\%$ ). Для указанных комбинаций ТМО, включающих РСП, РК не изучено влияние скорости охлаждения и дополнительного отжига при высокотемпературной ТМО на структурно-фазовое состояние, механические и функциональные свойства.

В данной работе слиток сплава Ti-18Zr-15Nb (в ат. %) был подвергнут комбинированной ТМО, которая включала в себя: мультиосевую ковку ( $\epsilon = 1$ ) при 1000 °С, радиально-сдвиговую прокатку (РСП) ( $\epsilon = 2,6$ ) при 900 °С; ротационную ковку (РК) ( $\epsilon = 2$ ) при температурах 600, 700 °С с охлаждением на воздухе или в воде. Дополнительно к режимам деформации при повышенных температурах в последних проходах сплав был подвергнут классической низкотемпературной ТМО, включающей РК при комнатной температуре в последнем проходе и последеформационный отжиг (ПДО) при температурах 525 и 750 °С в течение 30 минут в атмосфере аргона с охлаждением в воде. Указанные режимы ПДО были применены к сплаву и после деформации при повышенных температурах. Структурные характеристики прутков после ТМО изучали методами световой микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Исследование механических и функциональных свойств осуществляли путем проведения статических испытаний на растяжение до разрыва и циклических испытаний по схеме «деформация растяжением на 1% - разгрузка» с накоплением по 1% деформации в каждом цикле (14 циклов/14%).

В результате рентгеноструктурного анализа выявлено, что всех случаях основной фазовой составляющей является ОЦК  $\beta$ -фаза. Холодная деформация способствует образованию и стабилизации небольшого количества  $\alpha'$ -мартенсита. Ширина линий  $\beta$ -фазы для образцов после РК при 600 °С больше на 0,1 град., чем для образцов после РК при 700 °С, что свидетельствует о значительном субструктурном упрочнении материала в процессе деформации при более низкой температуре. Исследование микроструктуры методом световой микроскопии показало, что средний размер зерна, в поперечном сечении, увеличивается от 3-6 мкм до 9-18 мкм при изменении температурыковки от 600 до 700 °С. В разной степени для любой температуры РК характерна вытяжка зёрен в направлении деформации, последующий отжиг способствует развитию процессов полигонизации (525 °С) и рекристаллизации (750 °С), что коррелирует с результатами рентгеноструктурного анализа.

По результаты механических испытаний можно сделать вывод, что для материала после всех режимов ТМО характерен низкий модуль Юнга менее 50 ГПа. Прочностные характеристики выше для образцов после ротационнойковки при 600 °С (758–815 МПа) без дополнительного отжига. Ускоренное охлаждение в воде также дает преимущество в прочности материала после высокотемпературной ТМО. Наибольшую разницу дислокационного и фазового пределов текучести 165 МПа демонстрируют образцы после РК при температуре 700 °С с охлаждением в воде, что оказывает положительный эффект на сверхупругое поведение. Количественная оценка функциональных механических испытаний показала, что после высокотемпературной ТМО при 700 °С величина обратимой деформации за счет сверхупругости достигает 3,1-3,5%. В качестве одной из причин такого преимущества перед другими обработками может быть формирование более благоприятной кристаллографической текстуры в процессе высокотемпературной ТМО. Лучшее сочетание функциональных характеристик сплава Ti-Zr-Nb для применения в качестве костных имплантатов, заключающееся в низком модуле Юнга (~35 ГПа) и высокой обратимой деформации за счет сверхупругости ( $\geq 3,2\%$ ), формируется в результате ПДО при 525 °С после РК 700 °С.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R.P. Kolli, A. Devaraj. A review of metastable beta Titanium alloys. *Metals* 8 (2018) 506.
2. M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888–3903.
3. Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li. New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. *Materials* 7 (2014) 1709–1800.
4. M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review. *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425.
5. J.L. Domingo. Vanadium and tungsten derivatives as antidiabetic agents: a review of their toxic effects. *Biol. Trace Elem. Res.* 88 (2002) 97–110.

6. A. Duda-Chodak, U. Błaszczyk. The impact of nickel on human health. *J. Elementol.* 13 (2008) 685–696.
7. H.Y. Kim, S. Miyazaki. Several issues in the development of Ti-Nb-based shape memory alloys. *Shape Mem. Superelasticity* 2 (2016) 380–390.
8. M.F. Ijaz, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. Superelastic properties of biomedical (Ti-Zr)-Mo-Sn alloys. *Mater. Sci. Eng. C* 48 (2015) 11–20.
9. V. Sheremetyev, A. Kudryashova, S. Dubinskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Structure and functional properties of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermomechanical treatment. *J. Alloys Compd.*, 800 (2019) 320-326.
10. A. Kudryashova, V. Sheremetyev, K. Lukashevich, V. Cheverikin, K. Inaekyan, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti-18Zr-14Nb alloy for orthopedic implants. *J. Alloys Compd.*, 843 (2020).
11. V. Sheremetyev, A. Kudryashova, S. Dubinskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Structure and functional properties of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermomechanical treatment. *J. Alloys Compd.*, 737 (2018) 678-683.

**МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА TbCu<sub>2</sub>**

**Маширов А.В.<sup>1</sup>, Митюк В.И.<sup>2</sup>, Лопатко Н.В.<sup>2</sup>, Мусабилов И.И.<sup>3</sup>, Головчан А.В.<sup>4</sup>,  
Коледов В.В.<sup>1</sup>, Шавров В.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия

<sup>4</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина, Донецк,  
a.v.mashirov@mail.ru

Активное изучение в последние десятилетия новых магнитных материалов на основе редкоземельных металлов стимулировано обнаруженным в них широким разнообразием магнитных фазовых превращений и, как следствие, высоким значением магнитокалорического эффекта. В свою очередь, рабочие тела магнитных криогенных рефрижераторов с обратным магнитокалорическим эффектом могут существенно упростить конструкцию последних, что влечет за собой уменьшение тепловых потерь на конструктивных элементах. Так, перспективным для магнитного охлаждения в криогенной области температур соединениям является TbCu<sub>2</sub>. В данном сплаве изменение типа антиферромагнитного упорядочения сопровождается гигантским обратным магнитокалорическим эффектом  $\Delta S=11.5$  Дж/кг К в магнитном поле до 7Т и существенной хладоемкостью  $RC=339$  Дж/кг [1].

Нами был синтезирован образец TbCu<sub>2</sub> и проведены исследования его магнитных, кинетических и магнитокалорических свойств, которые при охлаждении продемонстрировали магнитные фазовые переходы из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние и затем изменение типа антиферромагнитной структуры (рис. 1).

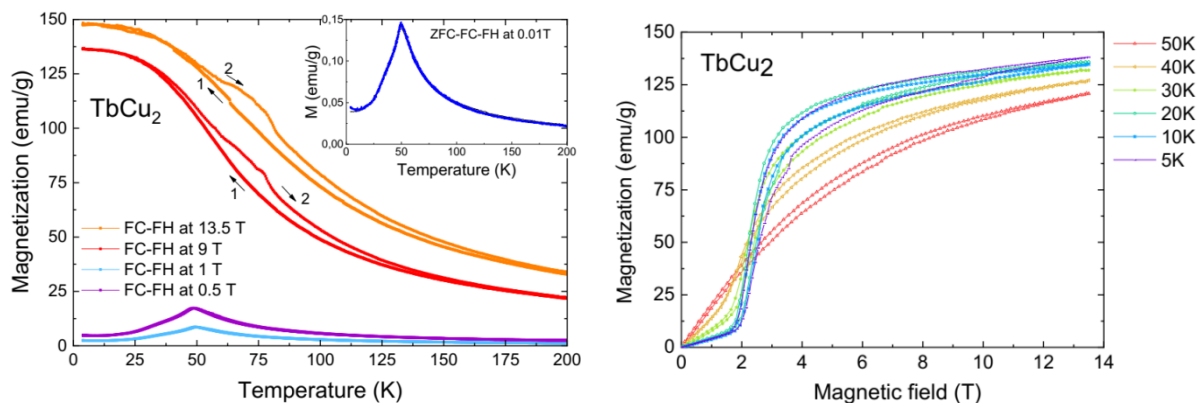


Рисунок 1 - Слева - изополевая намагниченность образца TbCu<sub>2</sub> в зависимости от температуры в магнитных полях 0,5 Тл, 1 Тл, 9 Тл, 13,5 Тл. На вставке показан вид изополевой намагниченности в магнитном поле 0,01 Тл. Справа – изотермическая намагниченность TbCu<sub>2</sub> в магнитных полях от 0 до 13,5 Тл.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке БРФФИ и РФФИ в рамках научного проекта №Т20Р-204 и № 20-58-00059, соответственно.**

**ЛИТЕРАТУРА**

[1] Zheng X. Q. et al. The normal and inverse magnetocaloric effect in RCu<sub>2</sub> (R= Tb, Dy, Ho, Er) compounds //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Т. 421. – С. 448-452.

**IN SITU ТЕМ-ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В  
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$**

**Кузнецов Д.Д.<sup>1</sup>, Кузнецова Е.И.<sup>2</sup>, Маширов А.В.<sup>1</sup>, Калашников В.С.<sup>1</sup>,  
Лошаченко А.С.<sup>3</sup>, Данилов Д.В.<sup>3</sup>, Шандрюк Г.А.<sup>4</sup>, Шавров В.Г.<sup>1</sup>,  
Коледов В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия  
e-mail: kuznetsov.dmitry89@gmail.com

В сплаве номинального состава  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$  методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрическим анализом (ТГА) просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучались фазовые превращения (ФП), а также измерялась температурная зависимость намагниченности образца при помощи вибрационного магнитометра. Исследовалось влияние толщины фольги на температуру начала мартенситного превращения (МП).

Температуры метамагнитоструктурного фазового перехода определялись по данным зависимости намагниченности от температуры (в диапазоне 50...400 К) в магнитных полях 10 кЭ, 20 кЭ, 30 кЭ и с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 100...313 К (данные ДСК в скобках):  $M_s = 226$  К (253 К),  $M_f = 199$  К (164 К),  $A_s = 219$  К (203 К),  $A_f = 240$  К (236 К). С помощью методов ДСК и ТГА была определена температура Кюри,  $T_c = 317$  К.

Установлена зависимость температуры начала мартенситного превращения (МП) от толщины образца в виде клинообразной фольги. Обнаружено, что мартенситная фаза при прямом мартенситном превращении, в тонких областях фольги, начинает появляться при 215 К (то есть при более низких температурах, чем в объёмном материале), дальнейшее снижение температуры приводит к расширению мартенситной области, однако, превращение блокируется на расстоянии 600 нм от края образца.

Методом ПЭМ исследовались МП, промежуточные фазовые превращения и модулированные структуры в нестехиометрическом сплаве  $\text{NiMnIn}$ . Усреднённый локальный состав в исследуемой области по данным EDX анализа  $\text{Ni}_{41.98}\text{Mn}_{37.65}\text{In}_{13.00}\text{O}_{7.37}$ . Превращение из высокотемпературной аустенитной фазы  $L2_1$  в промежуточную (предмартенситную) фазу характеризовалось появлением диффузного рассеяния в виде тяжёлой на дифракционных картинах, сопровождающееся появлением твидового контраста в виде интенсивных тонких полос на микрофотографиях. Периодичность, погасания и усиления наблюдаемого диффузного рассеяния позволяют соотнести его с фоновыми колебаниями атомов, периодически искажающими исходную кристаллическую решетку. При дальнейшем охлаждении сплава на дифракционной картине присутствуют рефлексы принадлежащие, как аустенитной, так и мартенситной фазам. Ниже температуры  $M_s$  происходит сдвиговая перестройка в структуру мартенситной фазы. Таким образом, сплав испытывает при охлаждении ступенчатое превращение  $L2_1 \rightarrow$  предмартенситная фаза  $\rightarrow$  мартенсит.

**Работа частично выполнена в Междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии», ЦКП Научный парк, СПбГУ.**

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ОТЖИГА НА ТЕМПЕРАТУРЫ  
МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА  
Ti–50.7 ат.% Ni С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ**

**Полякова К.А., Комаров В.С.**  
*НИТУ «МИСус», Москва, РФ, vachiyan@yandex.ru*

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе титана являются перспективными материалами для применения в элементах медицинской техники. Наиболее популярным СПФ является околоэквиатомный сплав системы Ti-Ni (никелид титана), применяемый в изделиях медицинской техники. Температура срабатывания данных элементов должна соответствовать температуре человеческого тела и это обеспечивается применением сплава заэквиатомного по никелю состава Ti–50.7 ат.%Ni. Известно, что размер зерна исходной фазы (B2-аустенита) влияет на функциональные и механические свойства СПФ Ti-Ni.

В работе [1] было показано, что в сплаве Ti–50.8 ат.%Ni после холодного волочения с обжатием 25% и отжига при 700 °С, 3 мин–24 ч температура начала мартенситного превращения практически не изменяется в результате увеличения размера зерна от 5 до 22 мкм, а дополнительное старение при 250 °С, 24 ч меняет стадийность мартенситных превращений. В то же время в работах [2,3] было показано, что исходный размер рекристаллизованного зерна в диапазоне 5-15 мкм влияет на распределение частиц фазы  $Ti_3Ni_4$ , кинетику мартенситных превращений, а также функциональные свойства СПФ Ti–50.7 ат.%Ni.

Неполнота имеющийся информации определила цель настоящего исследования: выяснить, как различные температура и время отжига и соответственно размер рекристаллизованного зерна B2- аустенита могут влиять на характеристики мартенситных превращений и механического поведения СПФ Ti-Ni.

Исследовали никелид титана Ti–50.7 ат.%Ni в виде проволоки диаметром 0,3 мм после холодной деформации при комнатной температуре с истинной (логарифмической) накопленной деформацией  $\epsilon=0.6$ . Последеформационный отжиг проводили при температурах 600 и 700 °С и времени выдержки в диапазоне 0,5-5 ч для получения рекристаллизованного зерна разного размера с закалкой в воду.

Методом обратно рассеянных электронов (EBSD) был определён размер рекристаллизованного зерна. Показано, что размер рекристаллизованных зерен увеличивается от 2,5 до 9 мкм, как при увеличении температуры отжига 600 – 700 °С, так и при увеличении времени выдержки 0,5-5 ч. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии определены характеристические температуры прямого и обратного мартенситных превращений. Показано, что в результате роста размера рекристаллизованного зерна в три раза происходит снижение температуры начала прямого мартенситного превращения, а также происходит расширение температурного интервала обратного мартенситного превращения. Результаты механических испытаний (растяжение) при комнатной температуре показали, что увеличение размера зерна приводит к снижению дислокационного предела текучести и увеличению фазового предела текучести. Определено, что дислокационный предел текучести определяется законом Холла–Петча, а фазовый предел текучести – положением температуры испытания относительно температуры начала (или пика) прямого мартенситного превращения. При рекомендации режима термической обработки конкретных изделий следует учитывать эти два конкурирующих фактора, а



также температуры обратного мартенситного превращения, отвечающие за температуры формовосстановления сплава.

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

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Wang, X., Li, C., Verlinden, B., Van Humbeeck, J. Effect of grain size on aging microstructure as reflected in the transformation behavior of a low-temperature aged Ti-50.8 at.% Ni alloy Scripta Mater. 2013. Vol. 69 (7), P. 545–548. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2013.06.023.
2. Polyakova, K.A., Ryklina, E.P., Prokoshkin, S.D. Effect of grain size and ageing-induced microstructure on functional characteristics of a Ti-50.7 at.% Ni alloy. Shap. Mem. Super. 2020, Vol. 6 (1). P. 139–147. DOI: 10.1007/s40830-020-00269-z.
3. Ryklina, E.P., Polyakova, K.A., Tabachkova, N.Y., Resnina, N.N., Prokoshkin, S.D. Effect of B2 austenite grain size and aging time on microstructure and transformation behavior of thermomechanically treated titanium nickelide J. Alloys Compd. 2018. Vol. 764. P. 626–638. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.102.

**МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КОБАЛЬТА,  
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

**Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Мурашов А.А., Сметанина К.Е., Терентьев А.В.,  
Щербак Г.В.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского*

*Научно-исследовательский физико-технический институт,  
603950, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, Россия  
elancev@nifti.unn.ru*

Целью работы являлось изучение особенностей электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) мелкозернистых сверхниккокобальтовых твердых сплавов на основе карбида вольфрама с различным содержанием кобальта WC-(0.3-1)вес.%Co и, в частности, изучение влияния малых добавок кобальта на микроструктуру и механические свойства полученных образцов.

В качестве объектов исследования в работе выступили нанопорошки монокарбида вольфрама  $\alpha$ -WC, полученные плазмохимическим методом с последующим восстановительным отжигом в водороде при температуре 1050 °С (3 ч). В нанопорошок карбида вольфрама с начальным размером частиц 95 нм методом осаждения из спиртового раствора солей  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавлялись различные концентрации кобальта: 0.3, 0.6 и 1 вес.% Co.

Компактирование образцов диаметром 12 мм и высотой  $h = 4$  мм проводилось методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625 (Япония). Спекание нанопорошков проводилось в вакууме (2-5 Па), в режиме непрерывного нагрева и в режиме изотермической выдержки. Спекание проводилось в условиях одноосного давления 70 МПа. Температура определялась оптическим пирометром CHINO IR-AH, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы. В процессе экспериментов контролировалась зависимость усадки (L) и скорости усадки (S) порошков от температуры нагрева и времени изотермической выдержки.

Установлено, что в процессе ЭИПС нанопорошков WC-(0.3-1) вес.% Co происходит науглероживание поверхности, что приводит к различиям в фазовом составе и физико-механических свойствах поверхностного и центрального областей спеченных твердых сплавов. Показано, что в центральной части спеченных образцов сверхнизкокобальтовых твердых сплавов присутствует ~2-4% частиц эта ( $\eta$ ) - фазы, объемная доля которых незначительно увеличивается с повышением концентрации кобальта.

Было показано, что полученные методом ЭИПС образцы имеют высокие механические свойства: твердость твердого сплава WC-0.3%Co составляет ~20.5 ГПа, а величина коэффициента трещиностойкости по Палмквисту –  $K_{1C} = 7.1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Полученный результат свидетельствует, по нашему мнению, об эффективности совместного использования технологии ЭИПС и химико-металлургического метода нанесения ультратонких слоев металлической фазы на поверхность синтезированных наночастиц карбида вольфрама.

***Работа выполнена при поддержке РФФИ №20-33-90214\20.***

**ФОРМИРОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ В СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ  $Zn_4Sb_3$** **Панченко В.П.<sup>1</sup>, Воронов М.В.<sup>1</sup>, Лаврентьев М.Г.<sup>2,3</sup>, Табачкова Н.Ю.<sup>2</sup>, Ярков И.Ю.<sup>2,4</sup>**<sup>1</sup>*АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия*<sup>2</sup>*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*<sup>3</sup>*ООО «РМТ Электроникс», Москва, Россия*<sup>4</sup>*ЗАО «Ферротек Норд», Москва, Россия  
yarkovivan@gmail.com*

Разработка новых материалов, реализующих физические эффекты прямого преобразования энергии, вызывает большой интерес и открывает новые возможности по генерации электроэнергии и повышению эффективности существующих процессов и устройств. Заметная роль в этих процессах принадлежит термоэлектричеству.

$\beta$ - $Zn_4Sb_3$  является одним из перспективных термоэлектрических материалов в диапазоне температур 300-700 К благодаря своей низкой теплопроводности и хорошим электрическим свойствам<sup>[1-3]</sup>. Однако, одной из главных проблем является нестабильность этого материала при нагреве до 700 К даже в инертной атмосфере<sup>[4]</sup>.

В работе показано, что при получении  $Zn_4Sb_3$  методом искрового плазменного спекания наблюдается электролитическое разложение материала при пропускании постоянного тока. Обсуждаются условия, которые позволяют избежать разложения данного материала из-за электролиза. Рассмотрены вопросы, связанные с влиянием избыточного цинка, изменением технологических параметров спекания и легированием In на формирование термостабильной структуры  $Zn_4Sb_3$  и термоэлектрические свойства.

Соединения на основе  $Zn_4Sb_3$  получали методом прямого сплавления компонентов в запаянной кварцевой ампуле, заполненной аргоном, при температуре 1023К в течение 2 часов. Синтезированный материал измельчали в ножевой аналитической мельнице и просеивали до размера частиц менее 40 мкм. Полученный порошок спекали методом искрового плазменного спекания при следующих режимах: температура 673К, давление 40 или 100 МПа, время выдержки при температуре спекания – 5 мин. Температурные зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека измеряли в интервале температур 273 – 723 К на установке ZEM 3. Фазовый анализ образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии. Для исследования структуры использовали сканирующую электронную микроскопию.

Показано, что методом прямого сплавления компонентов не удалось синтезировать однофазный материал  $Zn_4Sb_3$ . Фаза  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  получается с помощью искрового плазменного спекания из синтезированного материала, взятого в стехиометрическом мольном соотношении с добавлением избыточного цинка. Обнаружено электролитическое разложение материала при пропускании импульсов постоянного тока во время искрового плазменного спекания при давлении 40 МПа. Электромиграция цинка приводит к образованию слоя, содержащего избыточный цинк на поверхности образца со стороны катода и к образованию обедненного цинком слоя, а именно  $ZnSb$ , на поверхности образца со стороны анода. Показано, что устранить электролитическое разложение материала можно при увеличении давления искрового плазменного спекания до 100 МПа. Такое давление снижает величину пропускаемого электрического тока через материал и позволяет устранить электромиграцию ионов цинка к катоду при компактировании.

Наименьшие значения теплопроводности наблюдали у однофазных материалов  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ . Максимальное значение  $ZT \sim 1,25$  при 673К получено для материала, синтезированного с избытком Zn и спеченного при давлении 100 МПа.

Рассмотрено влияние легирования In на фазовый состав и термостабильность свойств полученного материала. Показано, что при выбранных концентрациях

легирующих примесей, легирование In оказывает положительное влияние на фазовую стабильность и соответственно стабильность термоэлектрических свойств. Введение избыточного количества Zn и легирование In с последующим компактированием материала методом искрового плазменного спекания при давлении 100 МПа позволило получить материал  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> со значением термоэлектрической эффективности ZT ~ 1.5 при температуре 723K, который показал стабильность свойств в рамках проведенных испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Lin, L. Ma, Z. Zheng, C. Zhou, M. Zhang, A. Xie, and G. Qiao, Mater. Lett. 203, 5 (2017).
2. A. P. Gonçalves and C. Godart, Eur. Phys. J. B 87, 42 (2014). 210 5. B. B. Iversen. J. Mater. Chem., 20, 10778 (2010).
3. D. Thang, W. Zhao, J. Yu, P. Wei, H. Zhou, W. Zhu, Q. Zhang. J. Alloys Compd. 601, 50 (2014).
4. B.L. Pedersen, H. Birkedal, P.T. Frederiksen, B.B. Iversen. 25th Intern. Conf. Thermoelectrics Pr. ICT'(Vienna, Austria, 2006) p. 520.

## ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ РАСТЯЖЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА TiNi ИМПУЛЬСОМ МАГНИТНОГО ДАВЛЕНИЯ

Кривошеев С.И., Магазинов С.Г., Остропико Е.С.

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербурге, Россия.  
es-ostropiko@mail.ru*

Метод магнитно-импульсного нагружения известен еще с 80-х годов [1] и получил широкое распространение. Его обычно используют для выявления закономерностей процессов разрушения хрупких непроводящих материалов с дефектом типа трещины [2]. Особенности метода являются создание управляемых импульсов давления микросекундной длительности и формирование в материале напряженного состояния без создания предварительного напряжения, что может быть важно для материалов с пространственной анизотропией их деформационных характеристик [3]. Очевидно, этот подход может быть использован для исследования функциональных и механических свойств материалов, связанных с изменением формы или деформации при различных скоростях деформирования, а не только с катастрофическим переходом, вызванным разрушением.

Несмотря на то, что было проведено большое количество исследований с использованием импульсов магнитного давления, поведение сплавов с памятью формы было рассмотрено в малом количестве работ. Например, в [4] авторы показали вариант магнитно-импульсной установки и технику испытания проволоки на трехточечный изгиб.

Известно, что функциональные свойства материалов с памятью формы зависят от способа и скорости деформирования. Однако исследований, посвященных функциональным свойствам сплавов с памятью формы после деформирования с высокой скоростью, очень мало. Большинство исследований, в том числе современных, сосредоточено на механических свойствах и структуре сплавов. Кроме того, почти все исследования связаны с тестами на сжатие, поскольку наиболее распространенным методом высокоскоростного деформирования является метод Кольского [5].

Целями настоящего исследования являются: описание и демонстрация возможностей метода магнитно-импульсного нагружения, модифицированного для высокоскоростного одноосного растяжения в образцах из сплава с памятью формы TiNi, экспериментальная оценка скорости деформирования, и исследование ее влияния на эффект памяти формы в сплаве TiNi.

Классическая схема установки, реализующей магнитно-импульсное нагружение, представляет из себя генератор импульсных токов (ГИТ), который при разряде конденсаторов создаёт импульс электрического тока, протекающий по магнитноимпульсному драйверу (МИД) (рис.1а). Драйвер представляет собой плоскую медную шину, расположенную в разрезе образца. С, L и R - емкость, индуктивность и сопротивление генератора, а S - разрядное устройство. Генератор создает ток I за счет разряда конденсаторной батареи С. Величину тока можно определить с помощью пояса Роговского, который подключается к осциллографу. Когда через МИД протекает ток, он создает магнитное поле. Ток в каждой ножке МИД взаимодействует с магнитным полем, создаваемым другой ножкой, создавая магнитное давление, которое раздвигает ножки МИД, что приводит к деформации и разрушению образца.

Мы адаптировали метод, который обычно используется для исследования разрушения материалов (Рис.1а), для реализации высокоскоростного растяжения сплава TiNi (рис. 1б). Схема ГИТ остается прежней, но ток распараллеливается и направляется по двум МИД. В симметрично расположенных драйверах формируются импульсы магнитного давления Р, которые прикладываются к берегам разрезов по обе стороны от рабочей части образца специальной формы и создают в ней механическое напряжение.

Оценить магнитное давление, возникающее в драйвере можно по выражению:

$$P = k \frac{\mu \left(\frac{I}{b}\right)^2}{2}, \quad (1)$$

где  $\mu$  – магнитная проницаемость,  $I$  – ток, протекающий в драйвере,  $b$  – ширина драйвера,  $k$  – некоторый геометрический фактор. Если ширина драйвера ( $b$ ) существенно больше расстояния между ( $h$ ):  $b \gg h$ , то  $k=1$ , в других случаях  $k < 1$  и определяется исходя из экспериментов и численного расчёта.

Как видно из уравнения (1), изменяя силу тока (заряд конденсаторов ГИТ) и геометрию МИД можно варьировать величину магнитного давления и получать различные величины деформации в рабочей части образца, сохраняя при этом форму импульса.

В работе представлены испытания образцов двух типов. Длина рабочей части всех образцов (отмечена красным на рисунке 1б) составляла 2,5 мм, а в сечении рабочая часть представляла собой квадрат со сторонами 1мм. Размеры вспомогательных участков варьировались: у I типа 30\*6\*2 мм, у II типа 30\*3,5\*2 мм. Масса образцов I типа – 5г., II типа – 3г. После изготовления образцы отжигали при 500°С в течение 1 часа и охлаждали в печи. Характеристические температуры после термообработки были определены с помощью калориметрии:  $M_s = 44^\circ\text{C}$ ,  $M_f = 32^\circ\text{C}$ ,  $A_s = 61^\circ\text{C}$ ,  $A_f = 75^\circ\text{C}$ .

Скорость деформирования измеряли оптически, с помощью лазера, частично направленного на край образца торец, за которым находился световод, подключенный к осциллографу через преобразователь. Во время деформирования торцы смещаются, верхняя грань перекрывает световод, интенсивность потока уменьшается, что можно наблюдать на экране осциллографа. Таким образом, появляется возможность оценить время, за которое образец накапливает деформацию под воздействием импульса магнитного давления. На рисунке 2 в качестве примера приведены данные с осциллографа при деформировании образца типа II до 16% остаточной деформации. На данном примере видно, что период нагружающего импульса составляет порядка 7 мкс, а с момента возникновения импульса до момента накопления максимальной деформации проходит порядка 25-30 мкс. То есть, в терминах пластической деформации, можно утверждать, что скорость пластической деформации составляет порядка 6000 1/с. Таким образом был зафиксирован каждый эксперимент для образцов обоих типов. Измерены времена накопления деформации, нагружающие импульсы.

Остаточные деформации составляли порядка 10, 16, 20, 28%.

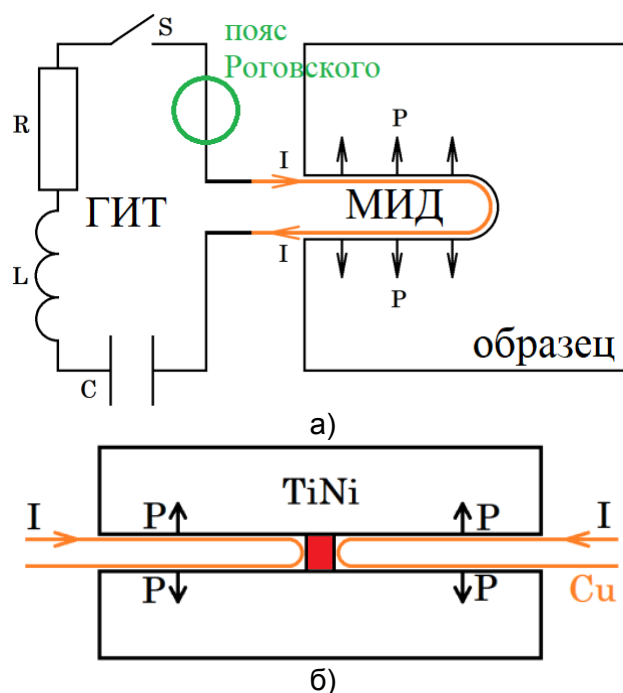


Рисунок 1 - а) Схема ГИТ и схема нагружения образца с дефектом типа трещины.  
б) Схема растяжения образца из сплава TiNi (рабочая часть отмечена красным)

После деформирования образцы термоциклировали и измеряли величину эффекта памяти формы. Изменение деформации во время нагрева фиксировали с помощью микроскопа, для чего была собрана специальная дилатометрическая установка с возможностью его использования.

Чтобы оценить влияние скорости нагружения на функциональные свойства, было проведено квазистатическое деформирование аналогичных образца до соответствующей остаточной деформации.

Таким образом, в образцах из никелида титана было реализовано одноосное растяжение с применением магнитно-импульсного нагружения. Найден форм-фактор, который позволяет достичь существенных остаточных деформаций и даже разрушения (деформация разрушения составила порядка 42-45%). Экспериментально измерена скорость деформирования: в образцах типа I характерное время накопления остаточной деформации составляло порядка 50-55 мкс, в образцах типа II характерное время накопления остаточной деформации составляло порядка 25-30 мкс во всех испытаниях. Максимальная скорость пластической деформации в образце, сохранившем свою целостность, была достигнута в образце типа II, деформированном до 32% остаточной деформации и составила около 12000 1/с. В образцах измерен эффект памяти формы, но по сравнению с эффектом памяти формы после квазистатического деформирования, он проигрывает: чем меньше время накопления деформации, тем меньше эффект памяти формы при последующем нагреве. Кроме того, чтобы исключить влияние возможного нагрева во время деформирования было проведено моделирование в COMSOL, которое показало, что рабочая часть во время нагружения не нагревается, однако испытывают нагрев берега разреза в зоне приложения сил, но температура нагрева меньше, чем температура начала обратного мартенситного превращения.

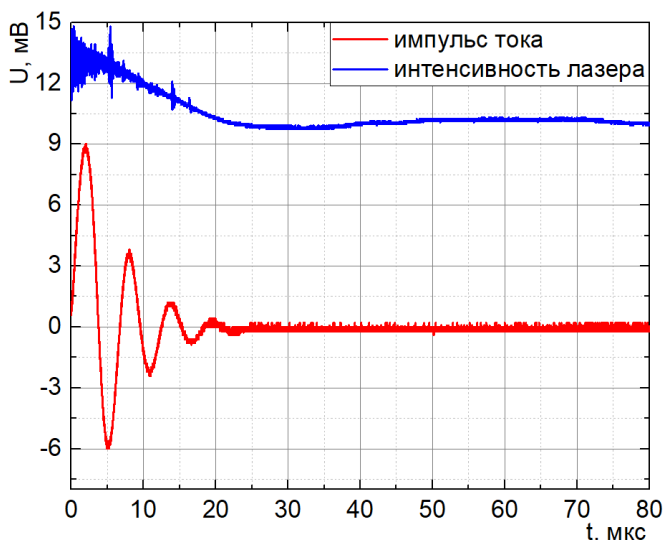


Рисунок 2 - Данные с осциллографа при деформировании образца типа II до 16% остаточной деформации

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-60035.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K.R. Chandar, W.G. Knauss, Int. J. Fract. (1982) <https://doi.org/10.1007/BF01140336>.
2. D.I. Alekseev, S. I. Krivosheev, S.G. Magazinov, MATEC Web Conf. (2018) <https://doi.org/10.1051/matecconf/201814505006>.
3. Y. Mesheryakov, A. Divakov, N. Zhigacheva, G. Konovalov, J. Appl. Mech. Tech. Phys. (2014) <https://doi.org/10.1134/S0021894414050198>.
4. A. Gruzdkov, S. Krivosheev, Yu. Petrov, A. Razov, A. Utkin, Mater. Sci. Eng. A (2008) <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.113>.
5. H. Kolsky. Proc. Phys. Soc. London Sect. B. (1949) <https://doi.org/10.1088/0370-1301/62/11/302>.

## ОСОБЕННОСТИ ДИФфуЗИИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ ИЗ АМОРФНОГО СПЛАВА $Fe_{92}Si_6B_2$

Федоров В.А., Плужникова Т.Н., Березнер А.Д., Балыбин Д.В., Федотов Д.Ю., Плужников С.Н.

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,  
г. Тамбов, Россия

E-mail: fedorov-tsu.tmb@inbox.ru

Расширение сферы использования аморфных сплавов обусловлено не только их высокими механическими характеристиками, но и способностью противостоять коррозии и диффузии водорода в растворах кислот. Последняя менее исследована.

Для исследования диффузии водорода в работе использовали сплав  $Fe_{92}Si_6B_2$ , мембрану из которого (рабочая площадь  $S=3,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ , толщина  $\delta=25 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ) помещали в упрощенную двухкамерную ячейку Деванатхана. В поляризационную часть ячейки вводили рабочий раствор (0,1 М  $HCl+0,9M LiCl$ ; 0,5М  $HCl+0,5M LiCl$ ; 0,99 М  $HCl+0,01M LiCl$ ), а в диффузионную – контролирующий водный раствор 0,01 Н  $KMnO_4$  [1,2]. Выдержка в растворе составляла 2 часа при температуре 293 К. Для оценки твердофазной диффузии водорода использовали интегральную плотность тока водорода, диффундирующего через мембрану.

Установлено, что зависимость величины плотности тока от концентрации рабочего раствора имеет вид спадающей экспоненты. Механизм диффузии водорода представляется следующим (рис. 1).

Для проверки осуществимости реакций, предложенных в схеме на рис. 1, исследовали поверхность исходных и обработанных аморфных мембран методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 2 представлены обзорные (survey) спектры исходного (а) и обработанного (b) образцов.

После обработки мембраны кислотным раствором на спектрах наблюдаются линии соединений Cl, N, C, обусловленные продуктами взаимодействия поверхности мембраны с электролитом (Cl) и атмосферой (N, C).

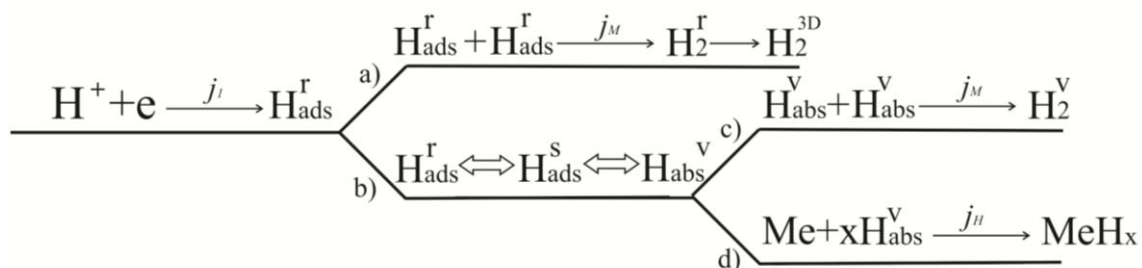


Рисунок 1 - Механизмы водородных реакций для твердофазной диффузии;

$j$  – плотность тока, где нижний индекс обозначает: 1 – скорость реакции разряда сольватированных ионов водорода;  $M$  – скорость реакции рекомбинации атомарного водорода;

$H$  – плотность тока диффузии атомарного водорода через мембрану.

Индексы r, s, v показывают состояние атомарного водорода по отношению к рабочей поверхности и объему аморфной мембраны: r – надповерхностная форма, отвечающая за рекомбинацию; s – подповерхностная форма, отвечающая за твердофазную диффузию; v – форма, находящаяся в объеме твердой фазы

Наблюдается также существенное увеличение оксидного железосодержащего слоя на обработанных образцах (рис. 2).

Таким образом, спектральный анализ позволяет обобщенно сделать вывод о том, что снижение интегрального тока диффундирующего водорода обусловлено процессами окисления металлического железа и образования на поверхности хлоридов, оксидов и гидроксидов железа. Обозначенные соединения могут блокировать доступ водорода к металлу, образуя пространственный барьер.



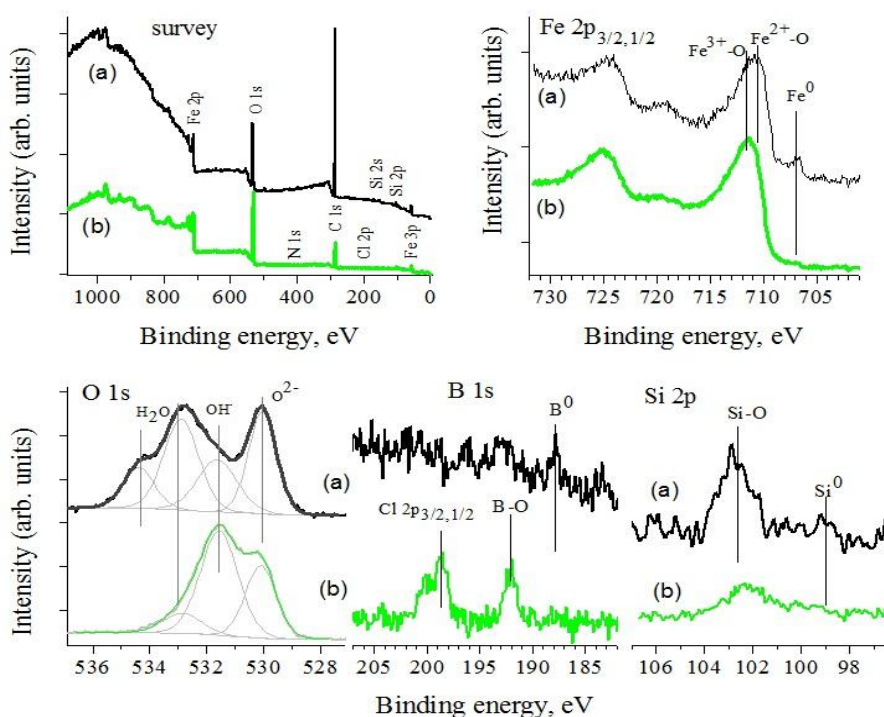


Рисунок 2 - Обзорные фотоэлектронные спектры и узкие сканы областей Fe 2p, O 1s, Cl 2p и B 1s и Si 2p: (a) – контрольный образец (без воздействия), (b) – образец, обработанный раствором с концентрацией 0,1 моль/литр HCl. Исследование выполнялось на оборудовании ЦКП Красноярского научного центра СО РАН

Увеличение концентрации раствора приводит к более интенсивному образованию соединений на поверхности и не способствует диффузии атомарного водорода вглубь образца. Активные центры поверхности могут блокироваться продуктами взаимодействия железа с рабочим раствором, поэтому процесс твердофазной диффузии протекает с незначительной скоростью, по сравнению с образованием молекулярного водорода.

При уменьшении концентрации HCl, скорости процессов твердофазной диффузии и образования молекулярного водорода оказываются соизмеримы, так как не все адсорбционные центры блокированы продуктами коррозии железа. В этом случае поток диффузии водорода будет выше, чем при максимальной кислотности среды, в результате выравнивания скоростей параллельно протекающих процессов. Вероятность образования гидридов металлов в объеме твердой фазы или молизации можно косвенно подтвердить исследованиями механических свойств [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Devanathan M.A.V., Stashurski Z. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. №5. P. 619-623.
2. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Влияние состава раствора на диффузию водорода через стальную мембрану // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441–444.
3. Pluzhnikova T.N., Fedorov V.A., Balybin D.V., Berezner A.D., Mikhlin Yu.L., Pluzhnikov S.N. Features of hydrogen diffusion through an amorphous Fe<sub>92</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>2</sub> alloy membrane // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1697. 012121.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОБЪЕМНЫХ АМОРФНЫХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Zr, ФОРМИРУЕМОЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ**

**Федоров В.А., Яковлев А.В., Плужникова Т.Н., Федотов Д.Ю.**  
*Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,  
г. Тамбов, Россия,  
E-mail: fedorov@tsutmb.ru*

Благодаря своим превосходным механическим и коррозионным свойствам, а также биосовместимости сплавы на основе циркония находят широкое применение в клинической практике. Важной особенностью свойств этих сплавов является их высокая твердость, превышающая твердость традиционных кристаллических сплавов в 2-3 раза, низкая пластическая деформация (~ 2 %) и низкий модуль упругости равный 70-80 ГПа, что обеспечивает наименьшую разность между модулем упругости импланта и кости. Современные импланты не обладают желаемым сроком эксплуатации, поэтому необходимо совершенствовать технологию их производства и модификацию поверхности готовых изделий, с целью повышения их коррозионных, трибологических, текстурных и механических свойств. Одним из методов, позволяющих достичь отмеченных выше характеристик, является модифицирование поверхности сплавов ионной обработкой. Имплантация ионов предотвращает образование трещин на поверхности металла и улучшает коррозионные и антифрикционные свойства, важные в медицине при изготовлении протезов и имплантов. В рамках указанных проблем, комплексное исследование механических и коррозионных свойств поверхности, массивных металлических стекол, подвергнутых ионной имплантации и, последующему действию биологических жидкостей является актуальным направлением прикладных исследований.

В работе проведены длительные эксперименты по установлению коррозионной стойкости аморфного сплава на основе циркония (системы Zr-Cu-Ni-Ti-Ag). В исследованиях применяли две методики.

В первой образцы с размерами 5×5×2 мм выдерживали в жидкости, моделирующей биологическую (SBF) в течение длительного времени. Периодически, с интервалом 1 неделя проводили фрактографические исследования.

По второй методике на поверхность образцов наносили каплю раствора и наблюдали за поверхностью. После высыхания капли наносили в это же место следующую. После каждого высыхания капли и фрактографирования поверхность промывали этиловым спиртом. В экспериментах использовали образцы в исходном состоянии и образцы подверженные ионной обработке. Имплантация ионов Ag и N<sub>2</sub> осуществлялась универсальным источником широкого ионного пучка «Пион»/«Пульсар», обеспечивающего ионную обработку, как в непрерывном, так и в импульсно-периодическом режимах генерации. Площадь сечения ионного пучка составляет около 100 см<sup>2</sup>. Модификация поверхности проводилась 4 режимами ионно-лучевой обработки ионами газа с энергией 15 кэВ с флюенсами 3·10<sup>15</sup> и 8·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>.

Воздействие раствора осуществляли следующим образом. Образцы, находящиеся в исходном состоянии погружали в биологическую жидкость и через 168 часов исследовали состояние поверхности. Оказалось, что такое действие приводит к сглаживанию рельефа поверхности, наблюдающегося до выдержки в биологической жидкости. После выдержки 336 часов наблюдали охрупчивание по краям образца. Дальнейшая выдержка в течение 1512 часов приводит к охрупчиванию не только по краям образца, но и по поверхности всего образца. Происходит растворение поверхностного слоя, наблюдается массовая крупноочаговая питтинговая коррозия, приводящая в дальнейшем к масштабным изменениям. На поверхности формируется солевой налет, который практически не смывается спиртом. Происходит коррозионное растрескивание поверхностного слоя. Все это может привести к

необратимому изменению свойств объемных аморфных металлических сплавов, например трибологических.

Во второй части работы исследовали локальную коррозию, локальное действие биологической жидкости на объемные металлические стекла в исходном состоянии. После воздействия на поверхности появляются новообразования, соответствующие по составу солям, содержащимся в жидкости. Выделяются четкие границы структур. Промывка образцов в этиловом спирте приводит практически к полному возвращению поверхности к исходному состоянию.

Далее исследовали образцы, подверженные ионной имплантации. На поверхности также образуются структуры, соответствующие солям, однако они имеют менее выраженную геометрическую форму, граница воздействия практически не выражена. Причем у образцов с большим флюенсом, это наиболее выражено, т.е. во втором случае затруднена кристаллизация. Солевые новообразования наблюдаются преимущественно на границе локального воздействия раствора, тогда как в центральных областях плотность появления новообразований намного меньше.

Фрактографические исследования поверхности образцов после имплантации показали наличие на поверхности блистеринга, при котором происходит разрушение поверхности. Блистеринг определяется целой совокупностью процессов, проходящих в поверхностном слое под облучением: внедрение ионов, образование простых дефектов, объединение простых дефектов и внедренных атомов в комплексы, ростом таких комплексов, изменением макроскопических параметров поверхностного слоя и т.д., что может приводить к дальнейшему блистерингу. После указанных обработок в независимости от режимов на поверхности наблюдается образование некой упорядоченной субзеренной структуры, которая может быть ответственна за получение материалов с новыми свойствами. Проникновение ионов азота в приповерхностный слой облучаемого материала может приводить к увеличению предела текучести, и, как следствие увеличению микротвердости. Также за счет структурно-фазовой перестройки, происходящей при имплантировании возможно повышение прочности. Проведенные исследования показали, что после имплантации ионов Ag и N<sub>2</sub> качество поверхности остается достаточно высоким, несмотря на локальные участки образования блистеринга. Анализ элементного состава показал, что имплантация не влияет на среднестатистическое его изменение.

Для сравнения коррозионных свойств массивных металлических стекол на основе циркония с кристаллическим цирконием были проведены потенциометрические исследования в водных и этиленгликоль – водных (с 50 масс. % воды) растворах SBF-жидкости. Кинетику электрохимических процессов исследовали на электродах из аморфного и кристаллического циркония в условиях потенциодинамической поляризации (скорость развёртки 0,66 мВ/с) на потенциостате Solartron 1257 в отсутствие принудительной деаэрации, комнатная температура, потенциалы пересчитаны по стандартной водородной шкале. Рабочий электрод с видимой поверхностью 0,15 и 0,49 см<sup>2</sup> армировали в оправу из эпоксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, зачищали наждачной бумагой разных номеров, обезжиривали пастой оксида магния или ацетоном, промывали бидистиллятом и сушили фильтровальной бумагой. Использована трехэлектродная электрохимическая ячейка с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами, вспомогательный электрод – гладкая платина.

Проведенные поляризационные измерения на цирконии в водной среде с составом электролита (SBF-жидкость), показали, что катодная и анодная ветви поляризационной кривой имеют стандартный вид.

Потенциал коррозии составляет -0,17 В, ток коррозии принимает значение  $3,78 \cdot 10^{-4}$  А/м<sup>2</sup>, что представляет собой заниженные величины по сравнению со стандартными значениями (Zr — 4 e ↔ Zr<sup>4+</sup>, E<sub>0</sub> = -1,53 В). Тафелевские углы наклона составляют b<sub>к</sub> = -0,08 В и b<sub>а</sub> = 0,100 В. В соответствии с облагораживанием потенциала коррозии аморфного циркония его коррозионная стойкость существенно возрастает.

Объяснением данного явления может быть аморфное строение материала электрода, из-за которого осложняется переход металла в ионное состояние

(ионизация металла). Таким образом, энергия ионизации существенно возрастает и, как следствие, резко снижается потенциал коррозии электрода аморфного строения по сравнению с кристаллическим цирконием. В этом случае аморфный цирконий имеет потенциал коррозии близкий к значению стандартных электродных потенциалов благородных металлов.

Кристаллический цирконий в большинстве водных растворов имеет стационарный потенциал от -0,1 до -0,5 В это связано с наличием на поверхности циркония защитной оксидной плёнки. В большинстве нейтральных неокисляющих сред при стационарном потенциале цирконий находится в пассивном состоянии, кривая поляризации циркония в растворах сульфатов имеет пассивную область и область перепассивации.

Примечательно, что кинетика анодного процесса на цирконии зависит от состояния поверхности. Если непрерывно зачищать в растворе циркониевый электрод, удаляя защитную оксидную плёнку, то пассивное состояние сохраняется, а скорость анодного процесса в анодной области возрастает. Таким образом, оксидная плёнка не единственная причина пассивации кристаллического циркония в нейтральных неокисляющих средах. Вместе с тем, на пребывание циркония в пассивном состоянии могут влиять и адсорбционные процессы. Кроме того, исследования осложняются тем, что состав и свойства оксидной плёнки на цирконии зависят от состава электролита и различных других факторов, например, облучения.

Таким образом, исследование действия коррозионной среды на поверхность образцов показало, что локальное воздействие практически не влияет на ее свойства. Увеличение количества и времени локальных воздействий приводит лишь к увеличению числа границ локальных воздействий, формирующихся на поверхности образцов, что не приводит к глобальному изменению свойств.

Длительная выдержка в растворе, моделирующем биологическую жидкость приводит к коррозионному растрескиванию, практически полному растворению поверхностного слоя. Предварительная ионная имплантация ионов аргона и азота, возможно приведет к снижению действия биологической жидкости на образцы как в случае локального действия, описанном во второй части работы. Это может быть связано с воздействием жидкости на микротрещины и другие дефекты образцов, связанные с их предысторией.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в случае аморфного циркония сохраняется пассивное состояние в изученных растворах, более того, можно утверждать, что увеличивается его коррозионная стойкость, что позволяет применять такой материал в реальных условиях без каких-либо дополнительных мер по защите материала, например, легирования, ингибирования, предварительной подготовки материала и т.д.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-42-680001 р\_а).**

## НАНОИНДЕНТИРОВАНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiAlCN

Константинов С.В.<sup>1</sup>, Комаров Ф.Ф.<sup>1</sup>, Зайков В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь, komarovF@bsu.by, svkonstantinov@bsu.by

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

**Введение.** Исследования, направленные на разработку методов совершенствования механических свойств поверхностей инструментов и изделий машиностроения и увеличение времени их эксплуатации актуальны по сей день [1]. Модернизация известных нитридных покрытий, формируемых методами вакуумного осаждения, путем добавления углерода, и, таким образом формированием карбонитрида, способна существенно изменить свойства пленок [2]. Особенно перспективны исследования по улучшению трибомеханических свойств покрытий TiAlCN, ввиду возможности их применения для космической техники [3].

**Материалы и методы исследования.** Покрытия TiAlCN различного состава были нанесены методом реактивного магнетронного напыления на модернизированной установке УВН - 2М, оснащенной магнетронным распылителем и ионным источником «Радикал», системами нагрева подложек, подачи смещения на подложку и модульным комплексом управления расходом газов (МКУРГ) [4]. В качестве подложек использовались титан марки ВТ1-0 и из монокристаллический кремний Si(100). Для формирования карбонитрида использовались два реактивных газа – азот N<sub>2</sub> и ацетилен C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Для режима 1 отношение парциальных давлений азота и ацетилена составляло 0,042 Па / 0,045 Па, что близко к соотношению 1 / 1. Для режима 2 отношение парциальных давлений азота и ацетилена составляло (0,083 Па / 0,042 Па), что близко к соотношению 2 / 1 (недостаток ацетилена в газовой смеси), а для режима 3 отношение парциальных давлений азота и ацетилена составляло (0,042 Па / 0,091 Па), что близко к соотношению 1 / 2 (избыток ацетилена в газовой смеси). Степень реактивности  $\alpha$  и режимы осаждения выбирались из условия оптимальности механических характеристик покрытий (высокая нанотвердость и износостойкость), которые связаны с компонентным составом покрытий и их структурой.

Измерения твердости покрытий производились методом наноиндентирования по методике Оливера и Фарра [5]. Был использован прибор Nano Hardness Tester (NHT2), фирмы CSM Instruments (Швейцария) с алмазным индентором Берковича. Измерения и построения кривых нагрузки-разгрузки осуществлялись при максимальной нагрузке на индентор 0,05-0,1 Н.

**Результаты и их обсуждения.** На рисунке 1 представлены результаты наноиндентирования по методике Оливера и Фарра [5] покрытий TiAlCN. При измерениях коэффициент Пуассона в соответствии с литературными данными принимался равным  $\nu = 0,3$  [1]. На рисунке 2 представлены зависимости нанотвердости и модуля Юнга покрытий TiAlCN, сформированных с различным отношением давлений реактивных газов азота и ацетилена.

По результатам измерения нанотвердости установлено, что покрытия TiAlCN, нанесенные во всех режимах обладают высокой твердостью более 17 ГПа и пригодны для применений в приложениях машиностроения и космической техники. Варьирование концентрации углерода в покрытиях TiAlCN существенно влияет на изменение величины их твердости. Обнаружено, что наибольшей твердостью  $H = 32,3$  ГПа и модулем Юнга  $E = 306$  ГПа обладают покрытия TiAlCN, сформированных на подложках из титана марки ВТ1-0 в режиме с соотношением парциальных давлений реактивных газов азота и ацетилена равным  $N_2/C_2H_2 = 1/2$  (режим 3). Наименьшую твердость  $H = 17,1$  ГПа и модуль Юнга  $E = 248$  ГПа продемонстрировало покрытие TiAlCN, сформированное в режиме с соотношением парциальных давлений реактивных газов азота и ацетилена равным  $N_2/C_2H_2 = 1/1$

(режим 1). Средний результат по величине твердости  $H = 25,5$  ГПа и модулю Юнга  $E = 226$  ГПа показало покрытие, сформированное в режиме с соотношением парциальных давлений реактивных газов азота и ацетилена равным  $N_2/C_2H_2 = 2/1$  (режим 2). Из результатов наноиндентирования прослеживается нелинейная связь между концентрацией углерода в покрытиях TiAlCN и их твердостью.

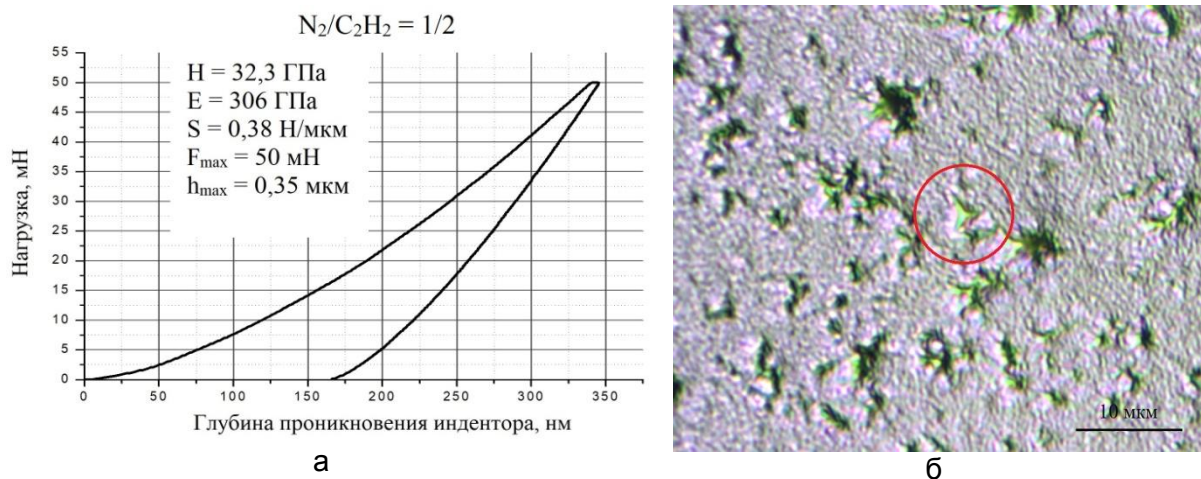


Рисунок 1 – Кривые нагрузки-разгрузки (а) и фотография отпечатка индентора (б) от покрытия TiAlCN, нанесенного в режиме с отношением  $N_2/C_2H_2 = 1/2$

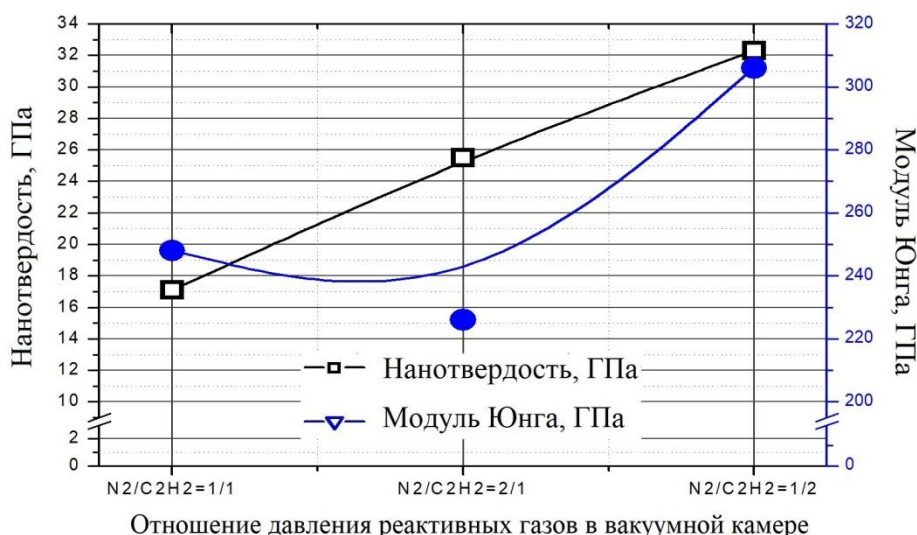


Рисунок 2 – Зависимости нанотвердости и модуля Юнга для покрытий TiAlCN, сформированных с различным отношением давлений реактивных газов азота и ацетилена

Как было показано в работах Мэтьюса, Лэйланда [6] и Мусила [7] ударная вязкость наноструктурированных покрытий определяется соотношением  $H/E^*$ , где  $H$  это твердость,  $E^*$  – эффективный модуль Юнга.  $E^* = E/(1-\nu^2)$ , где  $E$  – модуль Юнга,  $\nu$  – коэффициент Пуассона. В случае, если соотношение  $H/E^*$  выше 0,1 покрытия можно считать твердыми и одновременно достаточно пластичными, то есть обладающими высокой ударной вязкостью разрушения.

Были рассчитаны отношения  $H/E^*$  для сформированных покрытий TiAlCN с различным содержанием углерода. Для покрытий TiAlCN, нанесенных в первом режиме  $H/E^* = 0,06$ , во втором –  $H/E^* = 0,103$ , в третьем  $H/E^* = 0,096$ . Из результатов следует, что наибольшей ударной вязкостью разрушения обладает покрытие TiAlCN, сформированное во втором режиме нанесения с соотношением парциальных давлений реактивных газов азота и ацетилена равным  $N_2/C_2H_2 = 2/1$ . Наименьшей ударной вязкостью разрушения обладает покрытие TiAlCN, сформированное в первом

режиме нанесения с соотношением парциальных давлений реактивных газов азота и ацетилена равным  $N_2/C_2H_2 = 1/1$ .

Анализ фотографий отпечатков трехгранного алмазного индентора Берковича с поверхности исследуемых покрытий TiAlCN, сформированных во всех режимах нанесения свидетельствует в пользу их высокой трещиностойкости и ударной вязкости. На поверхности покрытий не обнаружено трещин после индентирования. Гладкий характер кривых нагрузки-разгрузки также свидетельствует об однородности покрытий по глубине и об их высокой трещиностойкости.

**Заключение.** Проведены механические испытания покрытий TiAlCN. По результатам наноиндентирования установлено, что концентрация углерода в покрытиях TiAlCN существенно влияет на изменение механических свойств. Малая концентрация углерода ( $N_2/C_2H_2 = 2/1$ ) позволяет получать покрытия TiAlCN с достаточно высокой твердостью более 25 ГПа и ударной вязкостью. Повышенная концентрация углерода ( $N_2/C_2H_2 = 1/2$ ) позволяет получать покрытия TiAlCN с более высокой твердостью выше 32 ГПа, однако несколько жертвуя при этом ударной вязкостью. Обнаружено, что режим формирования покрытий TiAlCN с одинаковыми парциальными давлениями азота и ацетилена ( $N_2/C_2H_2 = 1/1$ ) является самым невыгодным и по твердости формируемых покрытий, и по их ударной вязкости.

Таким образом, с целью получения оптимальных трибомеханических свойств и минимализации коэффициента трения покрытий TiAlCN космического назначения целесообразным является их формирование в режимах с избытком или недостатком реактивного газа ацетилена при соотношениях парциальных давлений  $N_2/C_2H_2 = 2/1$  и  $N_2/C_2H_2 = 1/2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings / F.F. Komarov [et al.] // *Wear*. – 2016. – Vol. 352-353. P. 92–101.
2. Superhard TiAlCN coatings prepared by radio frequency magnetron sputtering / Y. Zeng [et al.] // *Thin Solid Films*. - 2015. - Vol. 584. - P. 283-288.
3. Room temperature pulsed laser deposited (Ti,Al) $C_xN_{1-x}$  coatings — chemical, structural, mechanical and tribological properties / J.M. Lackner [et al.] // *Thin Solid Films*. - 2004. – Vol. 468, No 1–2. - P. 125–133.
4. Система контроля расхода газов для применения в технологии реактивного магнетронного распыления / И.М. Климович [и др.] // *Приборы и методы измерений*. – 2015. – Т. 6, № 2. – С. 139-147.
5. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W.C. Oliver, G.M. Pharr // *Journal of Materials Research*. – 2004 – Vol. 19, No. 1. P. 3-20.
6. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings / A. Leyland, A. Matthews // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 177-178. – P. 317-324.
7. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 207. – P. 50–65.



## МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СВЕРХПРОВОДНИКА YBaCuO, ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ ДЛЯ МАГНИТНОЙ ЛЕВИТАЦИИ

Карпухин Д.А.<sup>1,11</sup>, Терентьев Ю.А.<sup>1,11</sup>, Шавров В.Г.<sup>1,11</sup>, Коледов В.В.<sup>1,11</sup>,  
 Малинецкий Г.Г.<sup>2</sup>, Сысоев М.А.<sup>3</sup>, Бражник П.С.<sup>4</sup>, Зименкова Т.С.<sup>5</sup>, Куренков П.В.<sup>6</sup>,  
 Камынин А.В.<sup>7</sup>, Дроздов Б.В.<sup>8</sup>, Ковалев К.Л.<sup>9</sup>, Сафонов А.А.<sup>10</sup>, Полтавец В.Н.<sup>9</sup>,  
 Шилло С.В.<sup>3</sup>, Нижельский И.С.<sup>3</sup>, Бабачаных И.В.<sup>11</sup>, Балабанов В.К.<sup>11</sup>, Герман И.В.<sup>11</sup>,  
 Ларюхин В.С.<sup>11</sup>, Петров А.О.<sup>1,11</sup>, Фонградовски С.В.<sup>1,11</sup>, Каманцев А.П.<sup>1,11</sup>,  
 Дильмиева Э.Т.<sup>1,11</sup>, Самвелов А.В.<sup>12</sup>, Палчаев Д.К.<sup>13</sup>

<sup>1</sup>Институт Радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН.

<sup>2</sup> ИПМ им. М.В. Келдыша РАН,

<sup>3</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана,

<sup>4</sup> НИЦ Курчатовский институт,

<sup>5</sup> Петербургский государственный университет путей сообщения,

<sup>6</sup> РУТ(МИИТ),

<sup>7</sup> АО «Спецмагнит»,

<sup>8</sup> Институт Информационно-аналитических технологий,

<sup>9</sup> Московский Авиационный Институт (МАИ),

<sup>10</sup> АО «Нева Технология», С-Петербург,

<sup>11</sup> НТУ Сириус, Сочи,

<sup>12</sup> АО ОКБ «АСТРОН»,

<sup>13</sup> Дагестанский Государственный Университет

Interceptor1986@mail.ru

**Резюме.** Успехи последних лет в области физики и технологии магнитных функциональных магнитных материалов, стимулируют многочисленные пионерские прикладные исследования в различных областях от энергетики до медицины. Особое значение применение таких новых материалов, как сверхпроводники, постоянные магниты, магнитокалорические материалы может иметь для создания перспективного сверхскоростного наземного вакуумного магнитолевитационного транспорта (ВМЛТ), от которого ожидают одновременно резкого повышение скорости движения и снижения удельных энергозатрат [1]. Цель работы – экспериментальное исследование процесса магнитной левитации криостата с элементами из керамики высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O на макете трассы из линеек постоянных магнитов на основе Nd-Fe-B.

### Криостат с ВТСП макета МЛТ

Принцип работы магнито-левитационной транспортной системы основан на использовании явления магнитной левитации высокотемпературных сверхпроводников второго рода (Рис.1.). Над трассой, собранной из постоянных магнитов, охлаждается криостат с высокотемпературным сверхпроводником (ВТСП) состава YBaCuO (Рис.2.). Температура перехода ВТСП в сверхпроводящее состояние равно 93 К, что позволяет охлаждать криостат жидким азотом.



Рисунок 1 - Принцип магнитной левитации

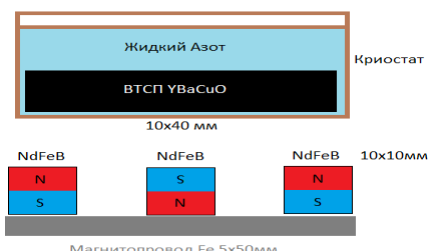


Рисунок 2- Разрез трассы МЛТ



Высота захлаживания	Рабочий зазор	Установившаяся высота	Вертикальная нагрузка, кг
100	27	15	22,8
		8	44,7
		0,1	62
60	23	10	22,8
		3	44,7
		0,1	57
20	16	7	22,8
		3,5	44,7
		0,1	49
10	10	6	22,8
		1	44,7
		0,1	47

Высота захлаживания, мм.	Рабочий зазор, мм.	Максимальная боковая нагрузка Н.
100	27	3,4
60	23	5
20	16	8,5
10	10	15

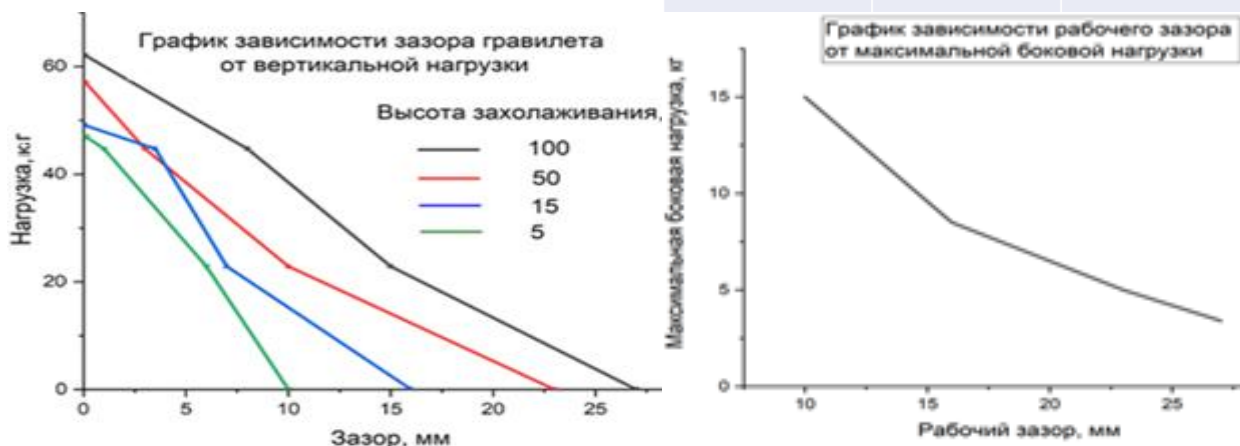


Рисунок 3 - Измерение силы левитации и боковой устойчивости

Полученные результаты (Рис.3.) на используемой установке позволили добиться максимальной нагрузки в 60 кг вертикальной и 15 кг латеральной нагрузки, что открывает возможность перехода к следующему уровню масштабируемости проекта: длина трассы более 10 метров, а также грузоподъемность 2000 Н при скорости до 20 км/ч. Важное значение приобретает поиск методов точного определения сил сопротивления и разделение вкладов сил аэродинамического трения и специфических потерь в серхпроводниках второго рода. Особое значение имеет проведение экспериментов по разделению вкладов от аэродинамических сил и других сил в вакууме.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, НТУ «Сириус», ОАО «РЖД» и Образовательного Фонда «Талант и успех» в рамках научного проекта № 20-37-51005».**

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Терентьев Ю. А. и др. Текущее состояние и перспективы развития интегральной транзитной транспортной системы (ИТТС) России на базе вакуумного магнитного левитационного транспорта (ВМЛТ) //Транспортные системы и технологии. – Т. 5. – №. 4. (2019).

## HPHT SINTERING AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON IMPACT DIAMOND WITH BORON ADDITION

Vityaz P.A.<sup>1</sup>, Urbanovich V.S.<sup>2</sup>, Shipilo N.V.<sup>2</sup>, Grigoriev S.V.<sup>3</sup>, Afanasyev V.P.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Presidium of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus, vityaz@presidium.bas-net.by

<sup>2</sup>SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus", Minsk, Belarus, urban@physics.by

<sup>3</sup>Belarussian National Technical University, Minsk, Belarus, gsv@metolit.by

<sup>4</sup>Institute of Geology and Mineralogy of Siberian Department of RAS, Novosibirsk, Russia, avp-diamond@mail.ru

Impact diamonds from the Popigai deposit (Russia) have a nanosized grain structure and a higher abrasive ability than natural and synthetic diamonds. Therefore, they are promising for the creation of new types of superhard polycrystalline materials for cutting, drilling and rock cutting tools. It is known that the interaction of boron with carbon forms a highly hard boron carbide, which can activate sintering and play role of a highly strength binder [1]. The aim of this work is to study the sinterability of impact diamond powder with the additive of boron by method of sintering at high pressure and high temperature (HPHT), as well as the microstructure and properties of the obtained composites.

The initial charge consisted of a mixture of impact diamond micropowder with a grain size of 100/63  $\mu\text{m}$  with the additive of amorphous boron powder with a particle size of 75–370 nm. Polycrystalline diamond microparticles had a nanoscale structure. The surface of the grains of impact diamonds is highly developed. A layered structure can be traced in them, like a paramorphosis over graphite, which indicates a martensitic type of lattice rearrangement. [2]. Various growth and etching figures (voids) are observed on the surface of impact diamonds (Fig. 1), which, according to the author of [3], depends on the phase composition, or rather, on the ratio between lonsdaleite and cubic diamond. The data of EDX spectroscopy of the initial powder of impact diamonds indicate the presence of carbon - the main element and oxygen, as well as an insignificant amount of other elements (Si, Fe, Al, Ni, etc.) revealed in the etching figures (voids). Probably, the association of these elements may indicate the composition of the primary rocks that underwent impact metamorphism.

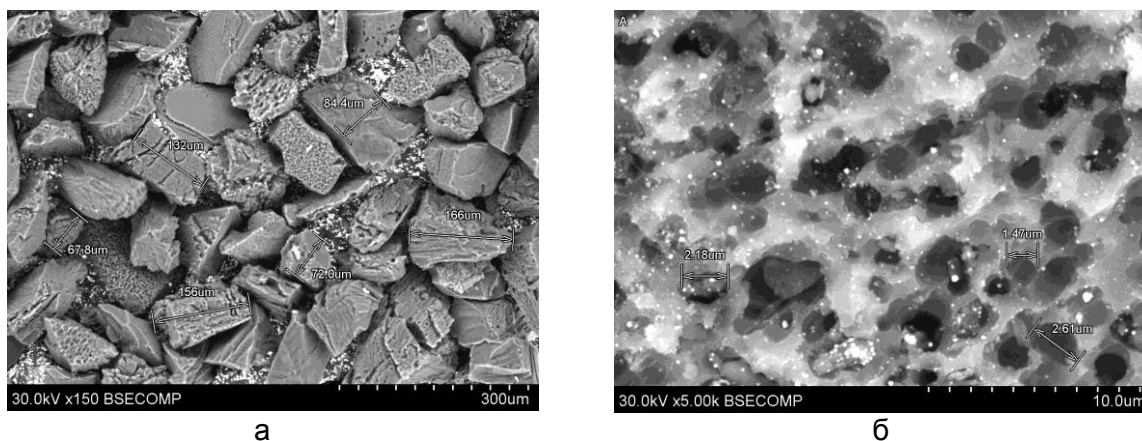


Figure 1 - Morphology particles of impact diamond powder at different magnifications

The samples were sintered in “an anvil-type apparatus with deepening” at the pressure of 7 GPa and different temperatures, controlled by changing the heating current power in the range of 0.6–1.6 kW. They were investigated by XRD and SEM methods, and their density, thermal conductivity, and microhardness HV0.5 were measured. The abrasive ability was evaluated by the ratio of the weight loss of the sample during its interaction with the 63C90L abrasive wheel to the volume of the removed wheel material.

It has found that a dense pore free material is obtained in a narrow temperature range of sintering (Fig. 2). The activation of the densification is due to the Headwall effect during the transformation of lonsdaleite into diamond (Fig. 3), and the decrease in density with increasing temperature is due to graphitization. It was found that amorphous boron has a significant effect on both the lonsdaleite → cubic diamond phase transition and the graphite → cubic diamond phase transition. In addition, due to the interaction of amorphous forms of carbon and boron, boron carbide is formed.

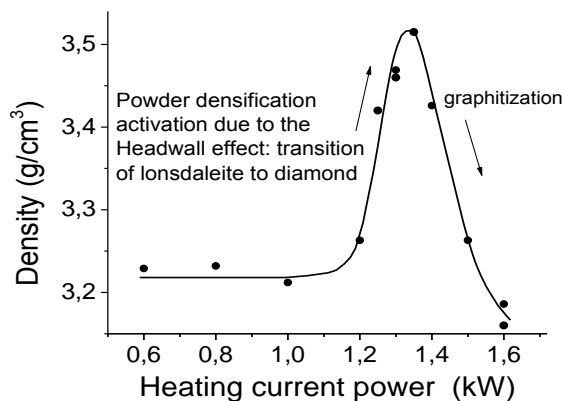


Figure 2 - Dependence of the density of sintered samples on the heating current power

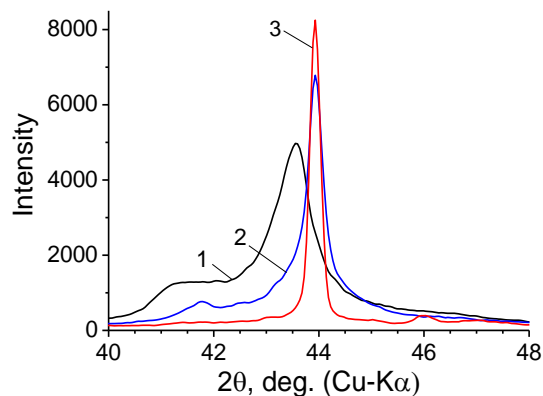


Figure 3 - Dependence of the position of the 111 diamond reflection of sintered samples on the heating current power: 1- initial diamond powder; 2 - 1.2 kW; 3 - 1.3 kW

Fig. 4 shows the microstructure of a sample sintered at a heating current power of 1.3 kW. The less dense grains under the influence of high pressure shattered and filled the voids between the dense, strong grains of the diamond. The sintered material has a complex microstructure, which is represented by large nanostructured diamond grains in a matrix of diamond and boron carbide.

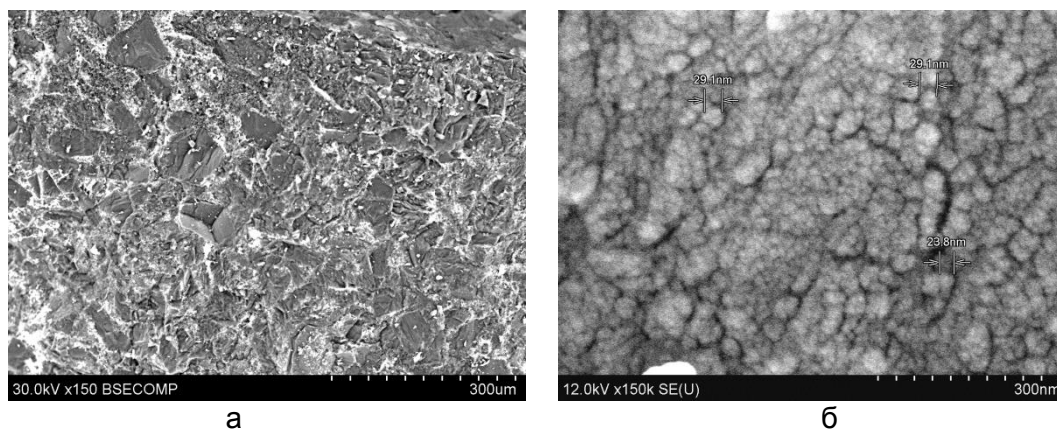


Figure 4 - SEM images of an impact diamond sample, sintered at a heating current power of 1.3 kW at various magnifications

The change in the lattice parameter of cubic diamond along the line 311 of the samples sintered at an optimal heating power of 1.35 kW in the presence of an additive of amorphous boron activating the sintering process and without an additive is shown in the table. It has been established that the addition of amorphous boron to the initial charge promotes an increase in a parameter of diamond due to the dissolution of boron in it. This was also pointed out in [4]. It should be noted that the obtained values of the lattice parameter are somewhat less than those known from the literature, where a parameter of the unit cell of cubic diamond is of 0.357 nm [5].

Table - Parameter *a* of the crystal lattice of cubic diamond, calculated according to line 311 for samples sintered at a heating current power of 1.35 kW

The composition of the initial powder	Parameter of lattice <i>a</i> , nm
Impact diamond	0.34022
Impact diamond+2 wt.% B <sub>am</sub>	0.34068

Samples with a maximum density of 3.515 g/cm<sup>3</sup> have a thermal conductivity up to 90 W/m·K and microhardness more than 82 GPa. The results of wear resistance tests of the obtained samples are shown in Fig. 5.

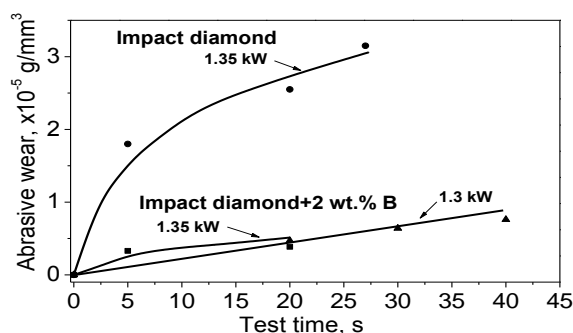


Figure 1 - Dependences of the abrasive wear of samples sintered from impact diamond powder with and without boron additives, at heating current powers of 1.30 and 1.35 kW, on the test time

As follows from Fig. 5 the resistance to abrasive wear of samples with boron is about of 5 times higher than that of samples without boron additive, respectively, the values of wear are of 0.64x10<sup>-5</sup> g/mm<sup>3</sup> and 3.15x10<sup>-5</sup> g/mm<sup>3</sup>. The results obtained indicate that the use of amorphous boron additives in the sintering of impact diamond powder is promising.

**Acknowledgments**

*The work was carried out with the financial support of the Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus within the framework of a separate project "Development of innovative technologies for producing a tool from highly wear-resistant materials using polycrystalline nanostructured impact diamonds from the Popigai deposit".*

**REFERENCES**

1. Polyakov V.P., Pavlov Yu.A., Panchenko M.A. Boron carbide formation at high pressures and temperatures. *Diamonds and superhard materials*, 1981.–No. 12.–P. 3 (in Russ.).
2. Vereshchagin A.L. *Detonation nanodiamonds: Monograph*. Barnaul: BTI AltSTU. 2001. 177 p. (in Russ.).
3. Surface morphology and structural types of natural impact apographitic diamond / V. Kvasnytsya, R.Wirth, S. Piazzolo, D. E. Jacob & P. Trimby // *Journal of Superhard Materials*, 2016.– No. 2.–P. 3–18.
4. Diamond formation and interaction in the carbon-boron system at high temperatures / A. M. Mazurenko, G. V. Gatalsky, E. B. Rakitsky, L. I. Rakitskaya, A.A. Leusenko, A.I. Olekhovich / *Inorganic Materials*, 1995, Vol 31, No.1, P. 51-54.
5. Novikov, N.V. *Physical properties of diamond. Handbook*. Kiev: Naukova dumka. 1987,189 p.

## УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В СПЛАВЕ TiNi

Чуракова А. А.<sup>1,2</sup>, Каюмова Э. М.<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное  
подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской  
академии наук, г. Уфа, Россия,

<sup>3</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия  
churakova\_a\_a@mail.ru

Сплавы TiNi выделяются среди материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) наибольшими функциональными характеристиками, повышенной прочностью, пластичностью и хорошим комплексом эксплуатационных свойств, коррозионной стойкостью, биосовместимостью и т.д. Эти обстоятельства, несмотря на сравнительно высокую стоимость сплавов никелида титана, делают их незаменимыми и обуславливают в настоящее время и в будущем их широкое, а в ряде случаев, например, в медицине, исключительное практическое применение в качестве функционального материала нового поколения. Известно, что цикл мартенситных превращений (МП) при охлаждении и нагреве приводит к генерации дислокаций в кристаллической решетке. Понимание природы влияния многократных циклов «охлаждения и нагрева» ниже и выше точек мартенситного превращения – термоциклирования (ТЦ) – на структуру и свойства материалов имеет большое значение для сплавов TiNi и изделий из них. Явление фазового наклепа (ФП) – накопление дислокаций при мартенситных превращениях – не представляется тривиальным в случае МП с обратимым движением мартенситных границ. Термин «термоупругое превращение» в строгом смысле не предполагает необратимые изменения в структуре. Вместе с тем в реальных металлических материалах, включая сплавы TiNi, при многократных циклах МП происходит увеличение плотности дислокаций, что, в свою очередь, сопровождается изменением температур мартенситных превращений и повышением предела дислокационной текучести сплавов при механическом нагружении. Однако для сплавов TiNi термоциклирование не применяется для повышения предела текучести как такового, но с использованием термо- и механоциклирования возможно «наведение» в TiNi многократного эффекта памяти формы для специальных применений. Эффективным способом повышения прочностных и других физико-механических свойств сплавов TiNi является формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ, размер зерна менее 1 мкм) и нанокристаллической (НК, размер зерна менее 100 нм) структур методами интенсивной пластической деформации. Материалы в УМЗ и НК состояниях характеризуются повышенной удельной площадью межзеренных границ (S), что обуславливает увеличение предела текучести и прочности данных материалов. Отметим, что величина предела текучести TiNi определяет такие важные характеристики ЭПФ, как реактивное напряжение и ресурс сверхупругости. В связи с тем, что сплавы системы TiNi являются наиболее распространёнными при технологическом применении и обладают наилучшим комплексом свойств среди сплавов с эффектом памяти формы, влияние ТЦ на их структуру и свойства исследовалось на протяжении многих лет. В сплавах TiNi превращение B2 в B19' характеризуется несовместностью деформации решеток, что способствует

возникновению локальных напряжений на границе фаз, а релаксация напряжений приводит к накоплению пластической деформации и, как следствие, необратимым изменениям кинетики мартенситных превращений при каждом цикле термоциклирования. Первые работы были посвящены влиянию ТЦ на структуру и характеристические температуры мартенситных превращений, механические характеристики в сплаве TiNi. В работах было показано, что термоциклирование через интервал мартенситных превращений приводит к изменению стадийности превращения. Сплав  $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$  претерпевает при охлаждении превращение  $B2 \rightarrow B19'$ . Однако после нескольких термоциклов при охлаждении сплав начинает испытывать многостадийное  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  превращение. В то же время в исследованиях авторами были получены несколько другие зависимости температур превращений при термоциклировании под приложенной нагрузкой. Известны и другие работы по «термоциклической тренировке» сплавов TiNi для повышения эффектов памяти. Однако исследования проводились преимущественно на сплавах в крупнозернистом состоянии, либо в состояниях с небольшой степенью деформации, и имеется ограниченное количество работ по изучению процессов накопления дислокаций и изменению свойств при термоциклировании сплавов TiNi в УМЗ и НК состояниях. Материалом исследования был сплав  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$  с большим содержанием Ni относительно стехиометрии. Для формирования твердого раствора осуществляли закалку из области гомогенности (от  $800^\circ C$ ) в воду. Механические испытания на растяжение малых плоских пропорциональных образцов с соблюдением всех размерных соотношений с рабочей частью  $1 \times 0,25 \times 4$  мм проводились при комнатной температуре со скоростью деформации  $1 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  на установке Instron 5982. По результатам механических испытаний на растяжение характеристики прочности (предел фазовой текучести  $\sigma_m$  – критическое напряжение начала мартенситного сдвига, условный предел дислокационной текучести  $\sigma_{0,2}$  ( $\sigma_T$ ), временное сопротивление разрыву или предел прочности  $\sigma_b$ ) и пластичности (относительное удлинение -  $\delta$ ) определяли в соответствии с ГОСТ 1497-84.

По полученным данным были построены графики в координатах «напряжение – относительное удлинение» для всех исследуемых состояний. Графики приведены на рисунках 1 и 2.

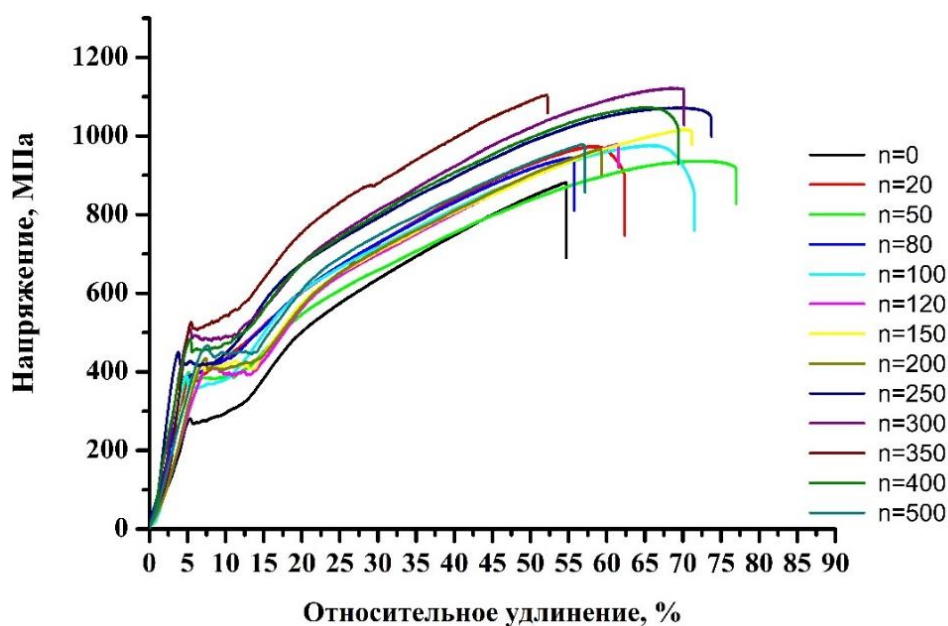


Рисунок 1 – Графики «напряжение – относительное удлинение» сплава  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$  в крупнозернистом состоянии с различным количеством термоциклов



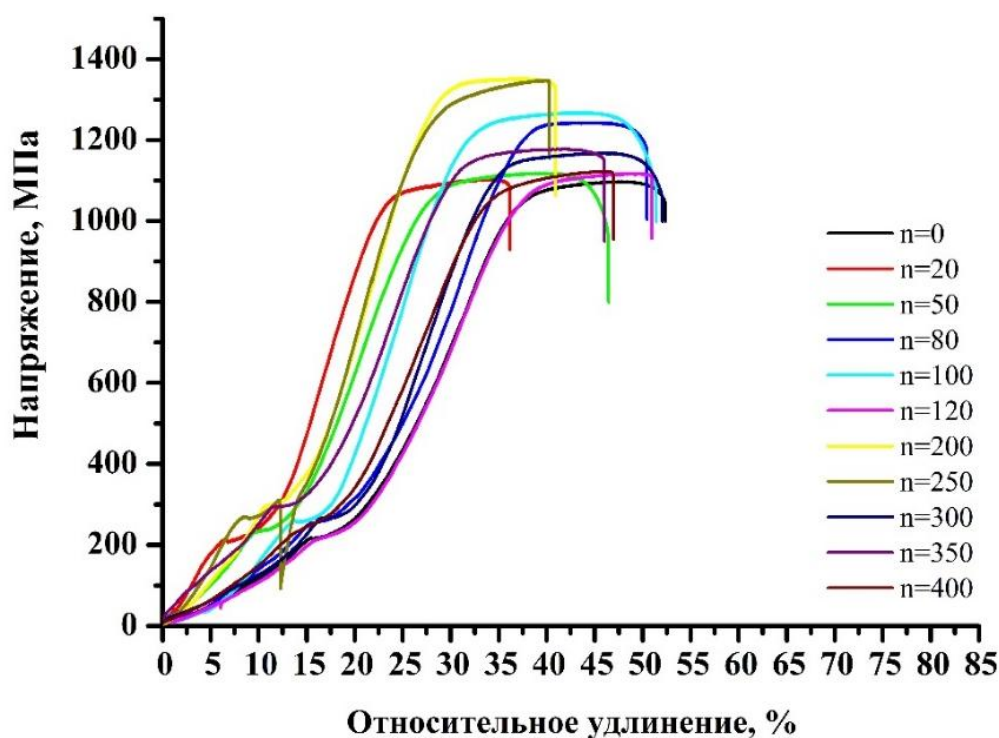


Рисунок 2 – Графики «напряжение – относительное удлинение» сплава  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$  в ультрамелкозернистом состоянии с различным количеством термоциклов

Наблюдается повышение значений предела прочности и текучести при увеличении количества термоциклов и крупнозернистом, и в ультрамелкозернистом состояниях. При этом в случае крупнозернистого состояния прирост наблюдается до  $n=300$  циклов, в последующем наблюдается небольшое снижение значений и их стабилизация. В случае ультрамелкозернистого состояния до 250 циклов, дальнейшее увеличение количества циклов демонстрирует схожее поведение с крупнозернистым состоянием.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-72-00075).*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА TiNi В КРУПНОЗЕРНИСТОМ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИЯХ**

**Чуракова А. А.<sup>1,2</sup>, Каюмова Э. М.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Уфимский государственный авиационный технический университет,  
г. Уфа, Россия,*

<sup>2</sup>*Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное  
подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской  
академии наук, г. Уфа, Россия,*

<sup>3</sup>*Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия  
churakova\_a@mail.ru*

Сплавы с эффектами памяти формы (ЭПФ) широко используются в качестве функциональных материалов в различных ответственных отраслях техники, науки и социальной сферы и, в том числе, в медицине. Так, например, устройства из сплавов с ЭПФ в реальных условиях работы (в частности, искусственные клапаны сердца) должны выдерживать большое количество рабочих циклов превращений – более 10 миллионов. Циклы мартенситных превращений в бинарных сплавах TiNi приводят к генерации дефектов при термо- или механоциклировании и постепенной деградации характеристик ЭПФ в процессе циклирования. Также исследования показали, что наноструктурированные образцы сплавов на основе NiTi демонстрируют повышенную стабильность превращений при термо- или механоциклировании. Однако и в наноструктурированных образцах NiTi при нарастании числа циклов температуры превращений изменяются, характеристики сверхупругости снижаются. Биохимическая совместимость физиологических жидкостей и металлических имплантатов в значительной степени определяется электрохимическим взаимодействием между ними, что обычно приводит к переходу металлических ионов в тканевые жидкости. При этом имплантат может содержать и тяжелые элементы, которые являются токсичными для организма. Однако оценивать биохимическую совместимость по концентрации токсичных элементов нельзя, особенно если их введение в состав имплантата приводит к существенному повышению его коррозионной стойкости. Поскольку коррозионные свойства имплантата являются важнейшими показателями биохимической совместимости, необходимо учитывать как непосредственно коррозионные процессы, связанные с переходом ионов через межфазную поверхность, так и реакции, приводящие к образованию плохо проводящих защитных пленок. Как правило, такие защитные пленки задерживают выход токсичных ионов в ткани, в результате имплантат, содержащий токсичные элементы, слабо взаимодействует с окружающими тканями и становится практически инертным по отношению к биологическим средам. Коррозионная стойкость во многом определяется степенью дефектности материала и особенностями имплантации его в организм человека как одного из самых активных носителей агрессивных сред. Ткани представляют сложную биологическую систему, реагирующую на введение имплантата изменением собственной структуры вплоть до физико-механических разрушений. Поэтому важно знать особенности коррозионного поведения, влияющие на биохимическую и биомеханическую совместимость с тканями организма. Одним из лучших медицинских металлических материалов с памятью формы является никелид титана, поверхность которого предохраняется оксидной пленкой, обуславливающей его высокую коррозионную стойкость в биологических средах. После имплантации TiNi в организм на поверхности оксидной пленки титана адсорбируется кальций и фосфор, приводящие к образованию фосфатной пленки, близкой по составу к апатиту. Такая защита в биологических средах ставит TiNi в особое привилегированное положение. Использование сплавов на основе никелида титана в медицине и технике стимулировало широкие исследования электрохимического поведения и коррозионной стойкости этих материалов в различных агрессивных средах. Сплавы TiNi активно изучаются на протяжении десятилетий, были получены важные данные по



микроструктуре, механическим и функциональным свойствам данных сплавов в различных структурных состояниях. Результаты исследований коррозионных характеристик никелида титана противоречивы. Одни представляют никелид титана и как легко поддающимся коррозии, и как устойчивым к ней, сравнивая его антикоррозионные свойства с чистым титаном. В одной из работ описано электрохимическое поведение и коррозионная стойкость никелида титана. В данной работе изучен состав, толщина, структура и электрические свойства анодных пленок в зависимости от времени их формирования в активной среде. Полученные зависимости позволили описать процесс анодного растворения никелида титана в рамках модели селективного растворения одного из компонентов сплава с одновременным окислением второго компонента. Изучение профилей распределения элементов по глубине анодной пленки показало, что градиент концентрации ионов титана и никеля направлен к поверхности, а градиент концентрации по кислороду - в обратную сторону. Но практически отсутствуют данные по коррозионным и электрохимическим свойствам сплавов TiNi, в том числе после термоциклической обработки (имитирующей реальные условия использования). В связи с этим изучение коррозионных и электрохимических свойств никелида титана является весьма актуальным и своевременным.

Материалом исследования был сплав  $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$  с большим содержанием Ni относительно стехиометрии, имеют аустенитную фазу с упорядоченной B2 решеткой (ОЦК решетка, упорядоченная по типу CsCl, период решетки порядка 3,02 Å). При охлаждении и под нагрузкой фаза B2 испытывает мартенситное превращение в B19' мартенсит с моноклинной решеткой ( $a=2,86$  Å,  $b=4,12$  Å,  $c=4.62$  Å,  $\beta=96.8^\circ$ ), что обеспечивает термоупругие эффекты памяти формы. Переход B2-B19' является фазовый переход первого рода.. Для формирования твердого раствора осуществляли закалку из области гомогенности (от 800°C) в воду. Ультрамелкозернистая структура была получена методом РКУ-прессования. Проводились коррозионные исследования в коррозионно - активных средах: 3% NaCl, 1M, 5M HCl, 1M,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, определялась гравиметрически скорость коррозии для никелида титана с различной микроструктурой после различного времени выдержки.

Исследования показали, что в менее концентрированных растворах (3% NaCl, 1M HCl, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и в крупнозернистом, и в ультрамелкозернистом состояниях наблюдается незначительное снижение массы образцов и выявление на поверхности следов коррозии, в то время как в сильно концентрированных растворах (5M HCl, 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) наблюдается четкое проявление коррозии уже после суток выдержки. Образец в ультрамелкозернистом состоянии после выдержки в течение 3-х суток в растворе 5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образец полностью растворяется, образец в крупнозернистом состоянии растворился после 5 суток выдержки в растворе.

***Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (грант МК-6202.2021.1.2).***

## **РАЗРАБОТКА СВЕРХУПРУГИХ БИОСОВМЕСТИМЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ti-Zr С ПОВЫШЕННЫМ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ РЕСУРСОМ ОБРАТИМОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

**Конопацкий А.С., Барилюк Д.В., Прокошкин С.Д.**

*НИТУ «МИСиС», Москва, Россия,*

*konopatskiy@misis.ru*

**Аннотация.** Сплав системы Ti-Zr-Nb был получен методом вакуумно-дугового переплава (ВДП) с нерасходуемым электродом. Для проведения термомеханической обработки (ТМО) образцов была выбрана схема, включающая в себя: гомогенизационный отжиг (950 °С, 60 мин), холодную прокатку со степенью истинной деформации  $\epsilon=0,3$  и последеформационный отжиг (550 °С, 30 мин). Кристаллическую структуру полученных материалов изучали методом рентгеноструктурного анализа. Оценку механических свойств сплава после ТМО проводили в ходе испытаний на растяжение.

### **Введение**

Разработка новых биосовместимых титановых сплавов для замены костной ткани приобретает все большую актуальность в настоящее время. За счет корректно подобранной схемы термомеханической обработки (ТМО) данные сплавы могут проявлять выраженное сверхупругое поведение при комнатной температуре [1, 2]. Для повышения функциональных свойств таких материалов были предложены различные легирующие элементы [3-5]. С целью достижения наиболее высокой биосовместимости материала целесообразно использовать в его составе только биосовместимые компоненты. По этой причине большой перспективностью обладают сплавы системы Ti-Zr-Nb. Ниобий и цирконий являются стабилизаторами высокотемпературной  $\beta$ -фазы. При этом стабилизирующая способность ниобия заметно выше, чем у циркония. На примере сплавов Ti-22Nb-6Zr и Ti-18Zr-(14-15)Nb было показано, что частичная замена ниобия на цирконий обеспечивает сплаву более высокие функциональные свойства [6-8]. Научный и практический интерес представляет изучение сплавов, содержащих 30 и более ат.% Zr [9, 10]. Для сплавов с высоким содержанием циркония характерна большая величина кристаллографического ресурса обратимой деформации (КРД), однако полнота его реализации при комнатной температуре недостаточно изучена. Поэтому целью данной работы являлось получение, аттестация качества и изучение механического поведения сплава Ti-41Zr-10Nb ат.%.

### **Результаты и обсуждение**

Сплав Ti-Zr-Nb был получен методом ВДП с нерасходуемым электродом. Переплав проводили в разряженной среде аргона. С целью повышения однородности сплава было проведено пять последовательных переплавов с переворачиванием слитка после каждого из них. После заключительного переплава был осуществлен слив расплава в медную изложницу. Химический состав сплава изучали методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Согласно результатам ЭДС полученный химический состав Ti-41,6Zr-10,5Nb находился в хорошем соответствии с номинальным. С целью формирования более равновесной структуры был проведен гомогенизационный отжиг (950 °С, 60 мин) полученного материала. Результаты металлографического анализа сплава после ТМО представлены на рисунке 1.

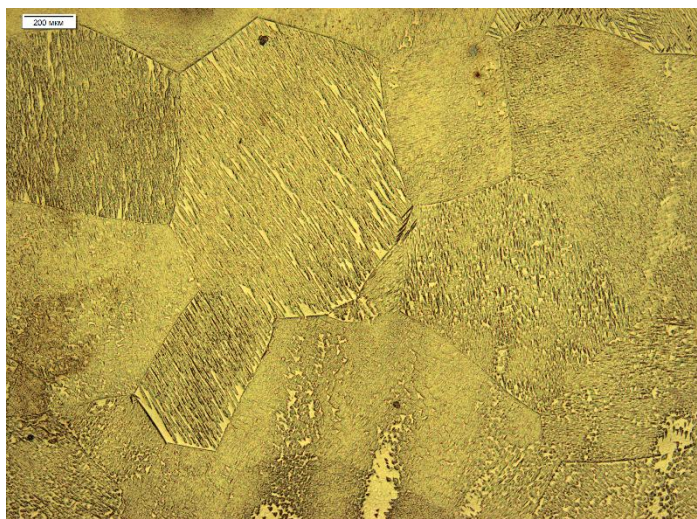


Рисунок 1 – Микроструктура сплава Ti-41Zr-10Nb после гомогенизационного отжига

В результате отжига в сплаве были сформированы крупные равноосные зерна со средним размером около 500 мкм. Для повышения функциональных свойств материала при комнатной температуре была проведена ТМО по схеме: холодная прокатка со степенью истинной деформации  $\epsilon=0,3$  и последеформационным отжигом при температуре 550 °С в течение 30 мин. Рентгенофазовый анализ сплава после ТМО показал, что преимущественно сплав представлен высокотемпературной  $\beta$ -фазой и небольшим количеством мартенсита  $\alpha'$ . В результате расчета было установлено, что величина КРД сплава составила примерно 8%. Результаты механических испытаний сплава на растяжение показали, что относительное удлинение сплава до разрушения составило около 12%, а предел прочности – примерно 500 МПа. Полная обратимая деформация сплава достигала 4%. При этом доля сверхупругой деформации составляла 0,5%, а доля деформации обратимой за счет эффекта памяти формы – 3,5%. Высокая доля обратимой деформации, реализуемой за счет эффекта памяти формы связана, вероятно, с неоптимальным фазовым составом материала при комнатной температуре.

В результате выполнения работы было показано, что титановые сплавы с высоким содержанием циркония являются перспективными материалами, способными проявлять выраженное сверхупругое поведение. Однако для более полной его реализации при комнатной температуре необходимо дальнейшее проведение оптимизации их химического и фазового состава.

***Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).***

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] S. Banumathy, R.K. Mandal, A.K. Singh (2010) Texture and anisotropy of a hot rolled Ti-16Nb alloy. J. Alloys Compd. 500(2):L26-L30 doi:10.1016/j.jallcom.2010.04.022.
- [2] S. Ozan, J. Lin, Y. Li, R. Ipek, C. Wen (2015) Development of Ti-Nb-Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices. Acta Biomater. 20:176-187 doi:10.1016/j.actbio.2015.03.023.
- [3] M.F. Ijaz, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki (2015) Superelastic properties of biomedical (Ti-Zr)-Mo-Sn alloys. Mater. Sci. Eng. C. 48:11-20 doi:10.1016/j.msec.2014.11.010.
- [4] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia (2009) Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. Prog. Mater. Sci. 54(3):397-425 doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
- [5] Y. Fukui, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki (2004) Mechanical

properties of a Ti-Nb-Al shape memory alloy. *Mater. Trans.* 45(4):1077-1082 doi:10.2320/matertrans.45.1077.

- [6] S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda (2006) Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 438-440:18-24 doi:10.1016/j.msea.2006.02.054
- [7].V. Sheremetyev, A. Kudryashova, V. Cheverikin, A. Korotitskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski (2019) Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at. %) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties. *J. Alloys Compd.* 800(5):320-326 doi:10.1016/j.jallcom.2019.06.041
- [8].M. Tahara, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki (2008) Effect of nitrogen addition on superelasticity of Ti-Zr-Nb alloys. *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met.* 72(12):955-959 doi:10.2320/jinstmet.72.955
- [9].Y. Li, Y. Cui, F. Zhang, H. Xu (2011) Shape memory behavior in Ti-Zr alloys. *Scr. Mater.* 64(6):584-587 doi:10.1016/j.scriptamat.2010.11.048
- [10].W. Qu, X. Sun, B. Yuan, C. Xiong, F. Zhang, Y. Li, B. Sun (2016) Microstructures and phase transformations of Ti-30Zr-xNb (x = 5, 7, 9, 13 at.%) shape memory alloys. *Mater. Charact.* 122:1-5 doi:10.1016/j.matchar.2016.10.019

**ВЛИЯНИЕ Co и Cu В СОСТАВЕ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПОКРЫТИЙ С ТЕРМОУПРУГИМИ МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ НА ОСНОВЕ TiNiZrHf**

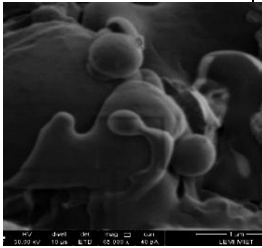
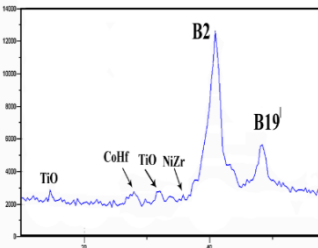
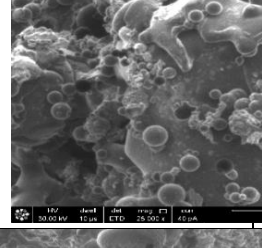
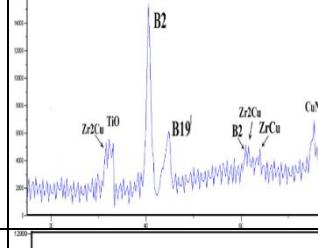
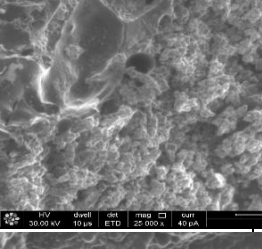
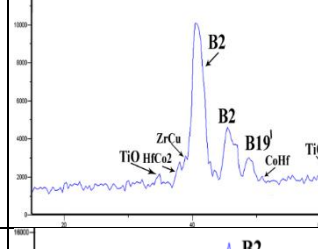
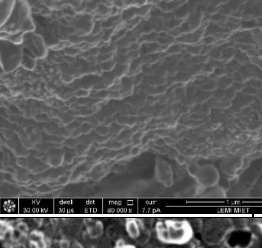
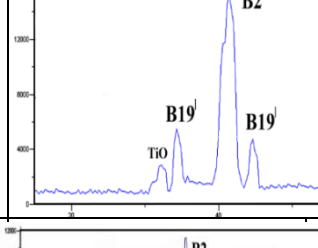
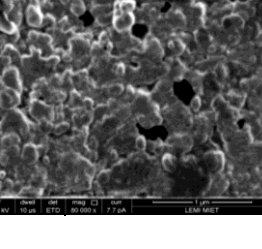
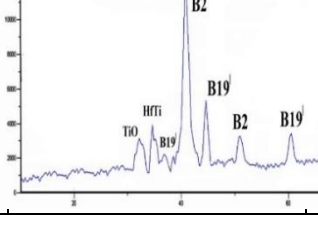
**Бледнова Ж.М., Русинов П.О., Курапов Г.В., Мироненко Р.Е.**  
*Кубанский государственный технологический университет,  
г. Краснодар, Россия, blednova@mail.ru*

Одной из главных особенностей современных наукоемких технологий является стремление создавать и использовать новые материалы, обладающие, помимо уникальных сочетаний механических, физических свойств, способностями активно реагировать на изменение внешних условий или внешнее воздействие (интеллектуальные материалы). К числу таких материалов относятся, в первую очередь, сплавы с обратимой фазовой структурой, в том числе высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) с эффектом памяти формы (ЭПФ), важным преимуществом которых является их многофункциональность. Обширные исследования ВЭС-ов обнаружили их многие привлекательные свойства, такие как высокая твердость и прочность, высокая усталостная прочность и трещиностойкость, стойкость к высокотемпературному окислению, высокая коррозионная стойкость, уникальные электрические и магнитные свойства, что позволяет рассматривать эти материалы как функциональные структурно-чувствительные. В связи с высокой стоимостью ВЭС-ов из-за включения в их состав более дорогих элементов (таких как Nb, Ta, W, Zr, Hf, Cr, V, Ni, Ti и Co) большой интерес ученых и инженеров вызывают пленки и покрытия высокоэффективных ВЭС-ов на недорогих металлических основах [1].

Наиболее сложной проблемой для низко-, средне-, и высокоэнтропийных сплавов является композиционный состав, так как ВЭС-ы содержат много основных элементов, при этом связь между свойствами и энтропией нелинейная [2]. В первые годы разработка ВЭС-ов носила, в основном, исследовательский характер. Выбор композиций был несколько произвольным, и, как правило, без конкретной цели исследования и назначения конструкционного материала [3]. В отличие от ранних ВЭС-ов, в настоящее время при разработке ВЭС-ов и покрытий на их основе учитываются цели введения компонентов и специально вводятся многочисленные фазы и адаптированные микроструктуры. Уже имеются попытки учета деформационного поведения и механизмов разрушения материала и изделия из ВЭС-ов с ТМП на стадии проектирования [4]. Для обеспечения надежности изделий из ВЭС с ТМП на стадии проектирования необходимо знать роль элементов, составляющих композицию, в достижении результата.

Ранее для повышения эксплуатационных свойств и жизненного цикла изделий были разработаны и реализованы технологии формирования наноструктурированных поверхностных слоев из трех- и четырехкомпонентных материалов с ЭПФ [5] и выявлено влияние каждого компонента (Cu, Co, Hf, Zr, Ta, Nb, Mo) на структуру, функциональные и механические свойства покрытия на основе TiNi. Исследование структуры и свойств четырехкомпонентного покрытия TiNiHfCu показало отличие от свойств TiNiCu и TiNiHf, но свойства, характерные для материалов с ЭПФ, сохранены. Температуры мартенситных превращений для TiNiHf значительно выше чем для TiNiCu, а для TiNiHfCu эти характеристики имеют промежуточные значения ТМП. Целью настоящей работы является исследование влияния элементов, составляющих композицию, в том числе Co и Cu, на структуру, функциональные и эксплуатационные свойства высокоэнтропийных покрытий с ТМП. В качестве исследуемых материалов выбраны пять вариантов покрытий с ЭПФ, содержащих Ti, Ni, Co, Hf, Zr, Cu в различных комбинациях, ранее исследованных в составе трехкомпонентных систем (Таблица 1).

Таблица 1 - Результаты исследования покрытий из ВЭС-ов с ТМП

Покрытие с ТМП	Химический состав покрытия % ат.	Рентгенограммы	Размер зерна	Температуры превращений		Энтальпия, Дж/г
				$\frac{M_f}{M_s}$	$\frac{A_s}{A_f}$	
	Ni-17,8 Co-17,7 Ti-9,8 Zr-18,6 Hf 36,1		100-300	-	383,7 — 1206,5	2130
	Zr-52,8 Cu-26 Ni-8,8 Co-8,4 Ti-4,0		100- 400	578,2 — 826,4	582,1 — 1261,2	560,3
	Ti-9,7 Ni-11,9 Zr- 18,3 Hf-35,8 Co-11,7 Cu-12,6		100-120	584,3 — 848,6	481,6 — 1176,2	556,5
	Ni-17,6 Cu18,8 Ti-9,6 Zr-18,3 Hf-35,7		100- 240	-	378,6 — 1259,2	1615
	Co-17,6 Cu-18,8 Ti- 9,6 Zr- 18,3 Hf-35,7		100 -350	-	368,2 — 1262,4	1911

В настоящее время наноструктурированные покрытия формируются различными высокоэнергетическими методами [5]. Одним из современных методов, обладающим рядом преимуществ, является высокоскоростное газопламенное напыление механически активированного многокомпонентного порошка [5]. Управление структурой, фазовым составом, механическими и функциональными свойствами покрытий осуществляется варьированием технологических параметров. Практический интерес представляет усовершенствованная технология формирования поверхностных слоев, обеспечивающих при нанесении покрытий из материалов с ЭПФ минимизацию окислительных процессов путем его реализации в вакуумной камере или в защитной среде. Результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 1.

Анализ источников информации и собственные исследования позволили сформулировать некоторые закономерности влияния элементов, входящих в состав

исследуемых покрытий, на структурно-фазовое состояние и деформационное поведение.

Влияние меди. Увеличение содержания меди в составе трехкомпонентных систем на основе TiNi от 5 до 10% приводит к снижению температур мартенситных превращений, снижает интенсивность изнашивания в условиях сухого трения и существенно повышает циклическую долговечность при фрикционно-механическом нагружении.

Влияние кобальта. Снижение содержания Co и его замена на Ni часто связывают с экономической целесообразностью, так как Co является более дорогостоящим материалом, а значения их атомных радиусов почти одинаковы. В составе трехкомпонентных покрытий на основе TiNi легирование Co снижает температуры фазовых превращений по сравнению с TiNiCu. В работах [6,7] подробно проанализировано структурно-фазовое состояние и деформационное поведение ВЭС-ов двух составов, отличающихся почти равным содержанием кобальта (табл.1). Легирование кобальтом ВЭС-покрытия на основе NiTiZrHf сопровождается формированием наноразмерной структуры, структурно-фазовым переходом B19'→ B2, снижением температур фазовых превращений, повышением твердости, снижением пластичности, незначительным повышением износостойкости, но снижением предела выносливости по сравнению с легированием медью.

Увеличение содержания Ni снижает твердость и прочность ВЭС-ов при одновременном повышении их пластичности, что вызвано способностью Ni увеличивать образование мягкой ГЦК-фазы и уменьшать образование прочной σ-фазы. Повышение содержания Ti повышает твердость и прочность ВЭС-ов при снижении пластичности, что обусловлено твердорастворным упрочнением атомами Ti и образованием твердых фаз Лавеса и σ-фазы. Цирконий в сплавы вводят, главным образом, для повышения жаропрочности твердого раствора и, хотя Zr существенно не упрочняет структуру, но является модификатором. Повышение содержания Zr более 20% приводит к снижению микротвердости. Таким образом, на основе проведенного анализа можно заключить, что основным механизмом, объясняющим влияние элементного легирования на механические свойства ВЭС-ов является изменение структурно-фазового состояния (твердорастворное упрочнение, образование фаз Лавеса, σ-фазы).

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 19-19-00331).**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei Li, Ping Liu and Peter K. Liaw. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review, MATER. RES. LETT., VOL. 6, NO. 4, 199, 229 (2018).
2. Yong Zhang. High-Entropy Materials. Chapter 1. pp 1-33. (2019).
3. Tsai Ming Hung. (Review) Three Strategies for the Design of Advanced High-Entropy Alloys. Entropy 18(7): 252 (2016) DOI: 10.3390/e18070252.
4. George E.P., Curtin W.A., Tazan C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms, Acta Materialia, 188, 435-474, (2020).
5. Бледнова Ж.М., Русинов П.О. Композиционное конструирование поверхностных слоев из материалов с эффектом памяти формы. - Краснодар: КубГТУ, 2017-280 с.
6. Blednova Zh.M., Rusinov P.O. Formation of Surface Layers from Highly Entropic Materials with Shape Memory Effect. AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2167. Iss. 1. Art. N 02003.
7. Rusinov P.O., Blednova Zh.M. Structure and properties of the CoCuTiZrHf coating obtained by the HVOF method. Surface Innovations, 2020, 9(2-3), 120–126.



## ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩЕЙ ПЛЕНКИ НА СИГНАЛЫ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ИНДЕНТИРОВАНИИ ПЛАСТИН ИЗ СТАЛИ 20 В КОМПОЗИТЕ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ

Сятковский А.И.<sup>1</sup>, Черняева Е.В.<sup>2</sup>, Вьюненко Ю.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия,

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
lena@smel.math.spbu.ru

<sup>3</sup>ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД», Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время в машиностроении, авиации, кораблестроении широко применяются листовые армированные вибропоглощающие покрытия и композитные материалы, содержащие внутренние вязкие полимерные слои, обладающие высокой способностью к рассеиванию энергии вибрации. Главным практическим преимуществом таких армированных покрытий по сравнению с однослойными полимерными покрытиями и мастиками является их значительно бóльшая эффективность в процессах вибродемпфирования без существенного увеличения массы или толщины конструкции. Простейшим вариантом таких слоистых материалов являются трехслойные композиты вида металл-полимер-металл, где полимерный слой, представляющий собой вязкоупругую полимерную пленку, располагается между двумя металлическими слоями.

В настоящей работе исследовано влияние толщины полимерного слоя на прохождение сигналов акустической эмиссии (АЭ) через композит металл-полимер-металл при внедрении твердосплавного конического индентора в верхний металлический слой. Общая схема экспериментальной установки приведена на рис.1.

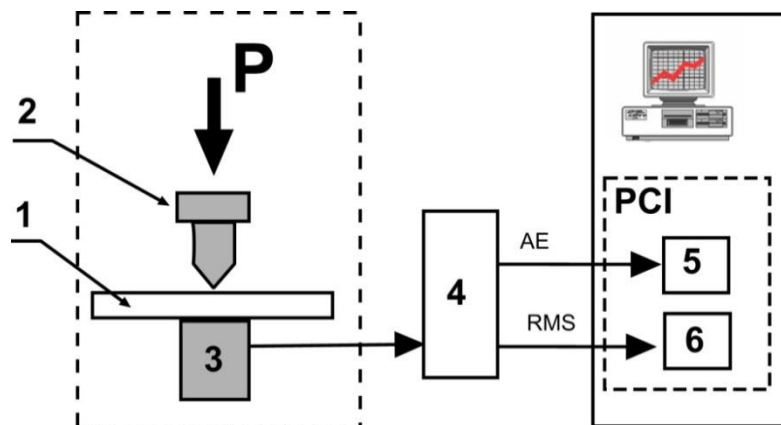


Рисунок 1 - Общая схема акустико-эмиссионной установки. P – нагрузка, 1 – образец, 2 – индентор, 3 – датчик АЭ, 4 – усилитель MSAE-FA010, 5,6 – платы АЦП

Исследуемый образец 1 представлял собой две пластины из стали 20 толщиной 2 мм, между которыми располагалась 1, 2 или 4 слоя вибропоглощающей полимерной пленки. Инициирование АЭ осуществлялось путем внедрения твердосплавного конического индентора 2 на механической испытательной машине ИМ-4А. Максимальная нагрузка на индентор составляла 1000 Н.

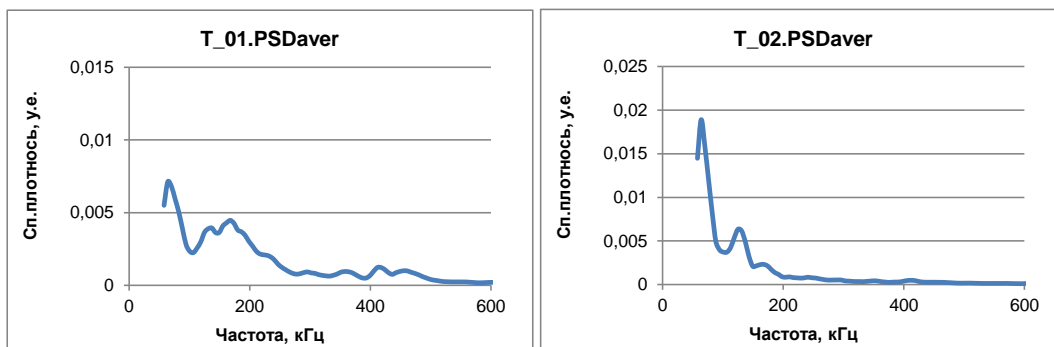
Сигналы АЭ регистрировали при помощи широкополосного датчика АЭ MSAE-L2 (2) с усилителем MSAE-FA010 (4) с общим усилением 80 дБ. В ходе экспериментов измеряли дискретную АЭ и среднеквадратическое напряжение АЭ на выходе усилителя (RMS) и оцифровывали мгновенные значения сигналов АЭ, превышающих заданный порог, для вычисления их спектра. Для всех сигналов



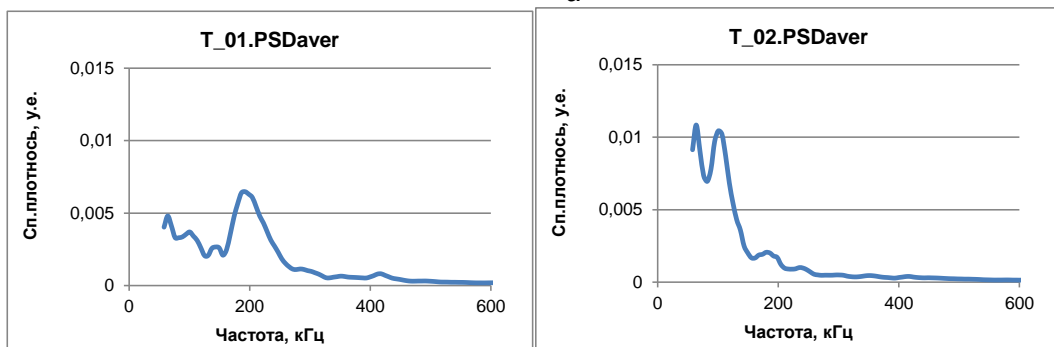
анализировали кривые энергетических спектров (спектральной плотности мощности) и вычисляли усредненные значения энергии  $E$  и медианной частоты (частоты, делящей площадь под кривой спектральной плотности пополам)  $F_{med}$ .

Испытания проводились сразу после изготовления композита и после вылеживания его в течение 1 и 3 месяцев. Результаты последних испытаний (после трех месяцев хранения) приведены в таблице и на рис. 2.

	№ укола	кол-во сигналов	1 гр	%	2 гр	%	всего групп	E1	Fmed1	E2	Fmed2	E3	Fmed3
пластина Ст20	20	114	81	71	20	18	3	1264	173	1302	102	4618	178
	21	116	91	13	25	22	3	1557	168	583	116	4867	178
	22	78	56	72	8	10	3	975	156	2600	126	855	201
		<b>103</b>	<b>76</b>	<b>74</b>	<b>18</b>	<b>17</b>		<b>1265</b>	<b>166</b>	<b>1495</b>	<b>115</b>	<b>3447</b>	<b>186</b>
2 пластины Ст20 через смазку	23	167	78	47	41	25	5	1433	171	2415	110	3704	165
	24	76	39	51	20	26	3	1461	160	2794	106	2756	157
	25	72	41	57	20	28	5	687	177	2076	117	2208	160
		<b>105</b>	<b>53</b>	<b>50</b>	<b>27</b>	<b>26</b>		<b>1194</b>	<b>169</b>	<b>2428</b>	<b>111</b>	<b>2889</b>	<b>161</b>
ст20-1п-ст20 1 слой пленки	29	75	15	20	55	73	2	324	206	1365	119		
	30	51	6	12	40	78	3	231	185	1108	117	3307	314
	31	97	57	59	31	32	2	999	186	882	109		
		<b>74</b>	<b>26</b>	<b>35</b>	<b>42</b>	<b>57</b>		<b>518</b>	<b>192</b>	<b>1118</b>	<b>115</b>	<b>3307</b>	
ст20-2п-ст20 2 слоя пленки	26	123	42	42	68	55	3	422	188	1536	89	3325	194
	27	79	44	56	25	32	3	418	146	1533	86	616	185
	28	85	14	16	58	68	4	585	188	1295	88	1691	183
		<b>96</b>	<b>33</b>	<b>35</b>	<b>50</b>	<b>53</b>		<b>475</b>	<b>174</b>	<b>1455</b>	<b>88</b>	<b>1877</b>	<b>187</b>
4 слоя пленки	32	102	34	33	50	49	5	408	179	1017	79	2250	184
	33	53	34	64	15	28	3	520	173	1273	81	2705	170
	34	67	37	55	18	27	2	287	162	1213	72		
		<b>60</b>	<b>36</b>	<b>59</b>	<b>17</b>	<b>28</b>		<b>405</b>	<b>171</b>	<b>1168</b>	<b>77</b>	<b>2478</b>	



а



б

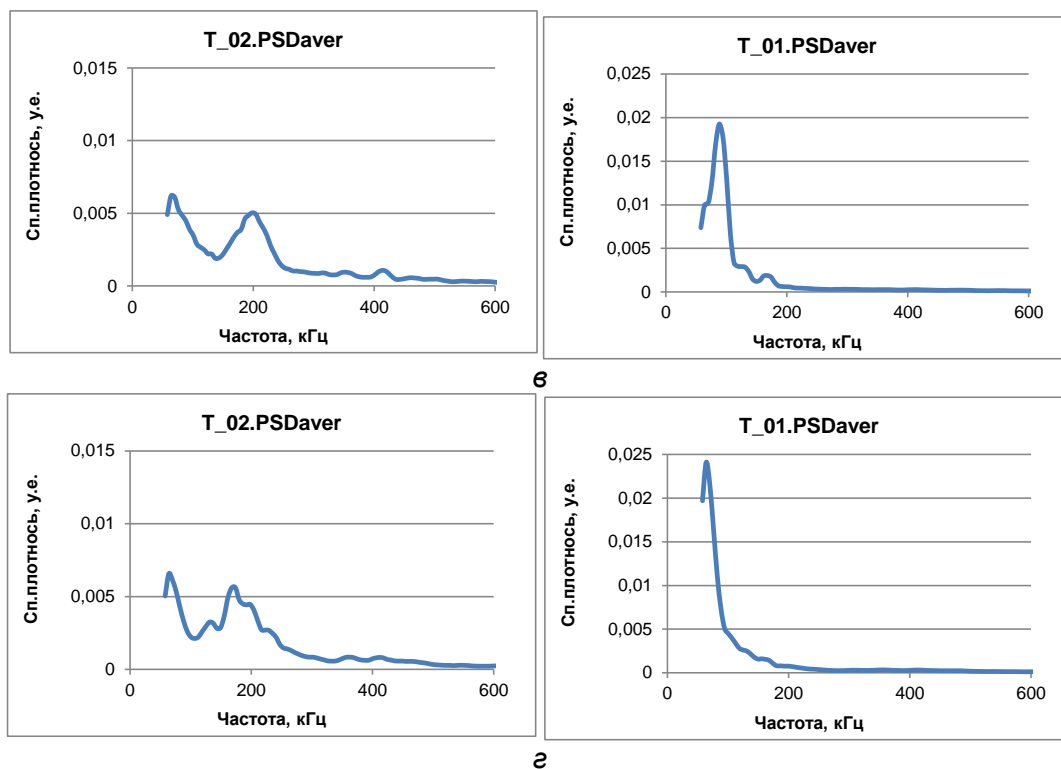


Рисунок 2 - Энергетические спектры сигналов АЭ при индентировании пластины из стали 20 (а), композитов сталь 20 полимер – сталь 20 с одним (б), двумя (в) и четырьмя (г) слоями полимерной пленки.

Во всех случаях наблюдался довольно большой разброс параметров сигналов АЭ. Тем не менее, можно отметить следующие общие моменты.

При индентировании пластины стали 20 или пакета из двух таких пластин (со смазкой между ними) наблюдалось 2 основные группы сигналов: сигналы с медианной частотой  $F_{med} = 160-170$ кГц (наиболее многочисленная группа) и низкочастотные сигналы с  $F_{med} = 110-115$  кГц (рис. 2 а). При наличии пленки соотношение сигналов этих двух видов меняется. Если в чистой стали 20 сигналы первого вида составляли до 90%, то в композите начинают преобладать более низкочастотные сигналы. Энергия сигналов обоих типов уменьшается с увеличением толщины пленки. Спектры низкочастотной группы смещаются до  $F_{med} = 70-80$  кГц при 4 слоях пленки (табл. и рис. 2 б).

Таким образом, толщина вибропоглощающей пленки в композите сталь 20- пленка-сталь 20 существенным образом влияет на спектральные параметры акустической эмиссии, а сам метод АЭ может быть использован в качестве инструмента для изучения свойств виброзащитных композитов.

## СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ТИТАНАТА БАРИЯ С ДОБАВКАМИ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ

Лалетин В.М., Поддубная Н.Н.

ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»

210009, г. Витебск, Беларусь,

E-mail: laletin57@rambler.ru

В настоящее время титанат бария является одним из наиболее используемых материалов в современных электронных и технических устройствах. Поскольку его диэлектрические характеристики существенно зависят от технологии получения, то представляет интерес изучение влияния модифицирующих добавок на его свойства. В качестве такой добавки нами был использован феррит никеля. Выбор был обусловлен тем, что взаимодействие титаната бария и феррита никеля имеет эвтектический характер. Целью данной работы является изучение влияния добавок феррита никеля и температуры спекания на физические характеристики керамики титаната бария.

Титанат бария, легированный ферритом никеля, получали методом спекания смесей однофазных компонентов. С этой целью были приготовлены порошковые смеси 7 составов со следующими весовыми отношениями феррита к пьезоэлектрику: 0:100, 0,05:99,95, 0,1:99,9, 0,15:99,85, 0,2:99,8, 0,3:99,7, 0,5:99,5. В качестве магнитной фазы использовался феррит никеля  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , синтезированный из окиси никеля ( $\text{NiO}$ ) и окиси железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . В качестве сегнетоэлектрика – титанат бария  $\text{BaTiO}_3$ , синтезированный из окиси титана ( $\text{TiO}_2$ ) и карбоната бария ( $\text{BaCO}_3$ ) при температуре  $1150^\circ\text{C}$ . Диэлектрические характеристики изучали с помощью прибора Е7 - 8. Образцы спекали на воздухе при температурах 1200, 1220, 1240, 1260, 1280 и  $1300^\circ\text{C}$ . Полученные керамические заготовки подвергали плоскопараллельной шлифовке. Нанесение электродов осуществляли путем вжигания серебряной пасты при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение 0,5 часа.

На рисунке 1 приведены результаты влияния состава керамики на плотность образцов, полученных при температурах спекания  $1200^\circ\text{C}$  и  $1300^\circ\text{C}$ . Характерной особенностью кривых является наличие скачка плотности, когда с увеличением содержания феррита плотность сначала растет, а затем резко падает. Причем, если для кривой, полученной при температуре спекания  $1200^\circ\text{C}$ , плотность падает при концентрации феррита свыше 0,05 масс.%, то для кривой, полученной при температуре спекания  $1300^\circ\text{C}$ , падение плотности наблюдается при концентрации феррита свыше 0,1 масс.%. Такая аномальная зависимость плотности керамики от добавки феррита указывает на эвтектический характер взаимодействия титаната бария и феррита никеля. Повышенная реакционная способность смеси, в области небольших добавок феррита (0,05÷0,1 масс.%), по-видимому, обусловлена увеличением скорости диффузии за счет возникновения внутренних поверхностей при разрыве кристаллитов, вследствие создаваемых новой фазой напряжений [1]. Образование новых кристаллитов приводит к диспергированию активатора спекания на атомном уровне. При этом верхняя граница концентрации активатора определяется степенью растворимости добавки в основной компоненте. С увеличением температуры спекания керамики степень растворимости растет, вследствие чего происходит смещение максимума плотности в область увеличения концентрации феррита. Таким образом, в процессе эвтектического легирования имеет место суммарный эффект твердофазной и эвтектической жидкофазной активации, приводящей к резкому усилению спекаемости дисперсной системы [2]. Когда же концентрация добавки превышает ее растворимость в основной компоненте – образуется вторая фаза. Это приводит к разрыхлению структуры и резкому снижению плотности. Отметим также, что керамические образцы, содержащие 0,3 масс.% и более феррита никеля, проявляют ферромагнитные свойства, что подтверждает наличие фазы феррита никеля.

Рассмотрим влияние температуры спекания на плотность чистого титаната бария и на плотность титаната бария, легированного 0,05 масс.% феррита никеля (рисунок 2). Плотность чистого титаната бария с увеличением температуры спекания растет от 4,6 г/см<sup>3</sup> (1200°С) до 5,0 г/см<sup>3</sup> (1300°С). Плотность легированного титаната бария в исследованном интервале температур спекания остается постоянной и составляет примерно 5,5 г/см<sup>3</sup>. Необходимо отметить, что введение 0,05 масс.% феррита никеля в титанат бария позволяет значительно понизить температуру спекания чистого титаната бария. Указанное значение плотности 5,5 г/см<sup>3</sup> для керамики титаната бария можно получить только спеканием при ~1360°С [3].

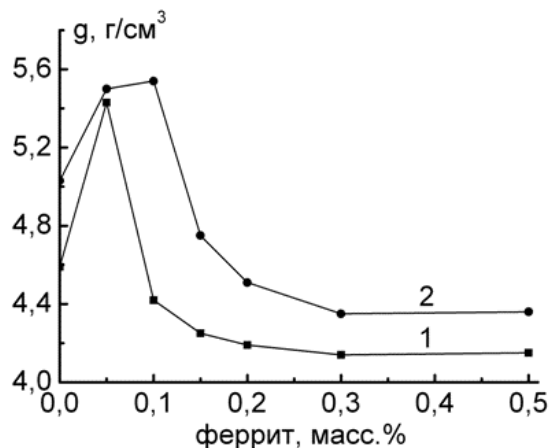


Рисунок 1 – Зависимость плотности керамики титаната бария от содержания феррита никеля: 1 – температура спекания 1200°С, 2 – температура спекания 1300°С

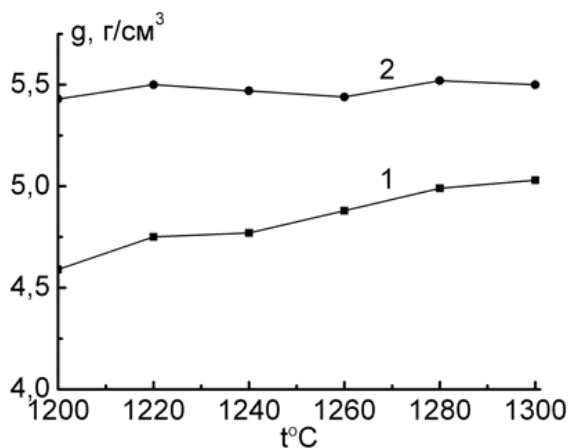


Рисунок 2 – Зависимость плотности керамики чистого титаната бария (1) и легированного (2) от температуры спекания

На рисунке 3 приведены зависимости диэлектрической проницаемости чистого титаната бария и легированного и от температуры спекания керамики. В случае нелегированного титаната бария диэлектрическая проницаемость с увеличением температуры спекания растет от 914 (1200°С) до 1034 (1300°С). Это объясняется ростом плотности керамики. Для легированного титаната бария наблюдается обратная зависимость. С увеличением температуры спекания диэлектрическая проницаемость уменьшается от 1480 (1200°С) до 1290 (1300°С). Это вызвано увеличением размера зерна [4].

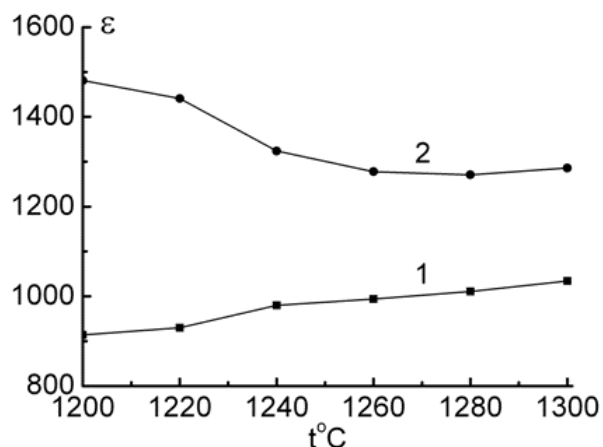


Рисунок 3 – Зависимость диэлектрической проницаемости чистого титаната бария (1) и легированного (2) от температуры спекания

Таким образом, при малых добавках ( $0,05 \pm 0,1$  масс.%) феррита никеля к титанату бария наблюдается эвтектическое легирование керамики титаната бария, приводящее к увеличению плотности, повышению диэлектрической проницаемости и снижению температуры спекания. При добавках феррита никеля свыше 0,1 масс.% к титанату бария наблюдается образование двухфазной структуры, сопровождающееся резким снижением плотности керамики.

**Работа выполнена при поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф21ВА-006).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: «Мир». - 1969.
2. Спицын В.И. и др. Рациональное эвтектическое легирование дисперсных систем при спекании. Доклады АН СССР. - 1983. - Т. 273, №1. - С. 153-156.
3. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: «Энергия». - 1976.
4. Смажевская Е.Г., Фельдман Н.Б. Пьезоэлектрическая керамика. М.: «Советское радио». - 1971.

## МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГИБРИДНЫХ СТРУКТУРАХ НИКЕЛЬ – МУЛЬТИФЕРРОИК – НИКЕЛЬ

Лалетин В.М.<sup>1</sup>, Поддубная Н.Н.<sup>1</sup>, Филиппов Д.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», г. Витебск, Беларусь  
E-mail: laletin57@rambler.ru

<sup>2</sup>НовГУ им. Ярослава Мудрого, г. Великий Новгород, Россия

Гибридные магнитоэлектрические (МЭ) структуры ферромагнетик – мультиферроик – ферромагнетик являются новым направлением в развитие МЭ материалов. Присутствие ферромагнетика меняет напряженность магнитного поля, воздействующего на мультиферроик, наличие механического контакта между составными элементами гибридной структуры влияет на пьезомагнитные коэффициенты мультиферроика, что, в свою очередь, влияет на полевую зависимость МЭ коэффициента [1,2]. Целью данной работы является исследование полевой зависимости МЭ коэффициента в структурах никель – мультиферроик – никель.

Исследования проводили на гибридных структурах ферромагнетик – мультиферроик – ферромагнетик двух видов: с пассивной связью, без механического контакта между ферромагнетиками и мультиферроиком и с активной связью, с механическим контактом между ферромагнетиками и мультиферроиком. Для его создания использовали эпоксидный клей. Толщина полимерной прослойки не превышала 10 мкм. В качестве мультиферроика использовали объемный композит феррит-пьезоэлектрик, полученный путем спекания смеси порошков ЦТС и феррита никеля с весовым отношением компонентов равным 1:1. Образцы спекали в тигле со свинец содержащей засыпкой, в течение двух часов при температурах 1220°C. Скорость охлаждения не превышала 30 градусов в час. Электроды наносили путем вжигания серебряной пасты при температуре 700°C в течение 20 минут. Образцы имели форму дисков диаметром 8,8 мм и толщиной 0,5 мм. Поляризацию материалов осуществляли при температуре 80-90°C в течение четырех часов в электрическом поле 4 кВ/мм, возрастающем при охлаждении до 4,5 кВ/мм. В качестве ферромагнетика использовали пластины никеля в форме дисков толщиной 0,25 мм и диаметром 8,8 мм.

МЭ эффект исследовали путем измерения напряжения, возникающего на образце, при наложении на него переменного и постоянного магнитных полей. МЭ коэффициент  $\alpha_E$  определялся исходя из толщины мультиферроика  $h$ , величины напряжения  $U$  и напряженности переменного магнитного поля  $H_{ac}$ :

$$\alpha_E = U/(h \cdot H_{ac}).$$

Исследования были проведены при двух различных ориентациях образца. В одном случае вектор электрической поляризации был перпендикулярен магнитным полям (поперечный эффект), в другом случае – параллелен (продольный эффект).

На рисунках 1-2 приведены полевые зависимости линейного МЭ коэффициента при продольной и поперечной ориентации поляризации образца относительно магнитного поля. Кривые 1 отображают полевые зависимости мультиферроика, кривые 2 – полевые зависимости пассивных гибридных структур, кривые 3 – полевые зависимости активных гибридных структур. Рассмотрим полученные результаты в гибридных структурах относительно характеристик объемного композита. В случае продольного эффекта МЭ коэффициент в пассивных гибридных структурах вырос на 23%, величина подмагничивающего поля уменьшилась на 10%, коэрцитивная сила выросла примерно в 4 раза с 0,6 кА/м до 2,3 кА/м. При поперечном эффекте все характеристики в пассивных гибридных структурах ухудшаются. МЭ коэффициент уменьшается примерно на 6%, величина подмагничивающего поля вырастает в два раза, коэрцитивная сила – в три раза. В активных гибридных структурах наблюдается значительное увеличение МЭ коэффициента примерно в 3,6 раза с 155 мВ/А до 561 мВ/А. Примерно на 20% уменьшается подмагничивающее поле и в 4 раза коэрцитивная сила. Исходя из полученных результатов, можно сделать следующие

выводы. При продольном эффекте представляют интерес пассивные гибридные структуры. В этом случае происходит увеличение МЭ коэффициента и уменьшение подмагничивающего поля. Степень изменения будет зависеть от толщины и магнитных характеристик ферромагнетика. При поперечном эффекте представляют интерес активные гибридные структуры. В этом случае наблюдается увеличение МЭ коэффициента и уменьшение подмагничивающего поля и коэрцитивной силы.

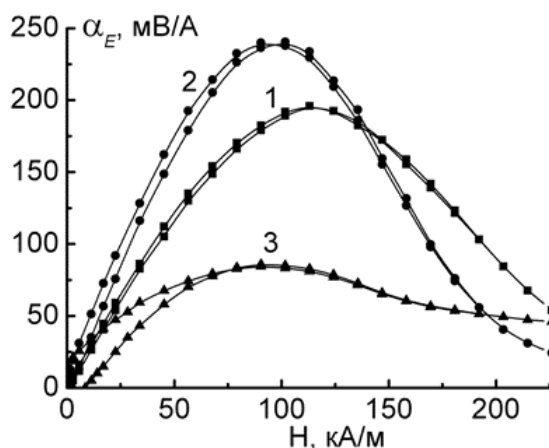


Рисунок 1 – Полевые зависимости МЭ коэффициента. Продольный эффект. 1 – объемный композит. 2 – пассивная гибридная структура. 3 – активная гибридная структура

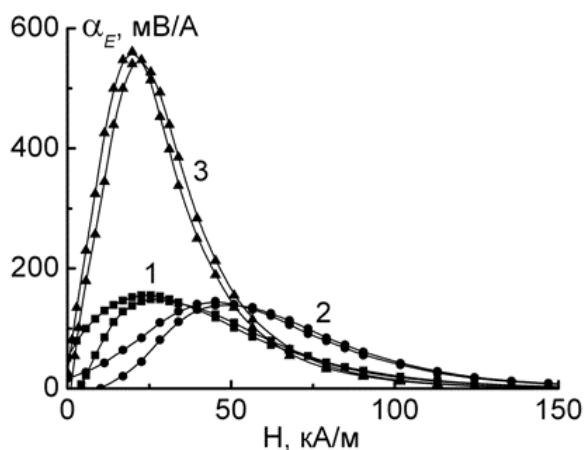


Рисунок 2 – Полевые зависимости МЭ коэффициента. Поперечный эффект. 1 – объемный композит. 2 – пассивная гибридная структура. 3 – активная гибридная структура

Впервые исследована полевая зависимость МЭ коэффициента в гибридных структурах ферромагнетик – мультиферроик – ферромагнетик с активной и пассивной связью между составными элементами. При поперечном эффекте наблюдается усиление МЭ коэффициента в структурах с активной связью. При продольном эффекте усиление МЭ коэффициента имеет место в структурах с пассивной связью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Dong, J. Zhai, Jie Fang Li, D. Viehland. // J. Appl. Phys. - 2006. -100. -124108.
2. S. Dong, J. Zhai, Jie Fang Li, D. Viehland. // Appl. Phys. Letters. - 2006. - 89. - 122903.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАЗ В СИСТЕМЕ $TiB_2-TaB_2$ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

<sup>1</sup>Урбанович В.С., <sup>2</sup>Васильковская М.А., <sup>1</sup>Маликина Т.Д., <sup>2</sup>Тимофеева И.И.

<sup>1</sup>ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", Минск, Беларусь, [urban@physics.by](mailto:urban@physics.by)

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г.Киев, Украина, [mavas@ukr.net](mailto:mavas@ukr.net)

Спекание порошков диборидов переходных металлов IVa, Va групп при высоких давлениях позволяет без использования активирующих добавок получить высокоплотную керамику и наиболее полно реализовать потенциально высокие свойства этих соединений в готовых изделиях. Такая керамика обладает сочетанием повышенной твердости и пониженной хрупкости за счет мелкозернистой структуры материала [1, 2]. Известно, что по мере обогащения сплава боридом с менее прочными связями зерна измельчаются [3]. Как показали наши исследования по спеканию порошков указанных соединений под высоким давлением [2], самую высокую твердость имеет диборид титана, а наиболее высокую пластичность - дибориды ниобия, циркония и особенно тантала, из которых диборид тантала отличается более высокой твердостью.

По сравнению с другими диборидами металлов указанных групп различие атомных радиусов титана и тантала минимально и составляет всего 2%. Неограниченная взаимная растворимость указанных диборидов при температуре 3000° С отмечается в работе [4]. Согласно [5] в системе  $TiB_2-TaB_2$  образование непрерывного ряда твердых растворов происходит уже при температуре 1300° С. В настоящее время взаимодействие фаз в системе  $TiB_2-TaB_2$  при высоких давлениях и физико-механические свойства композитов на их основе практически не изучены.

Целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия в системе  $TiB_2-TaB_2$  и физико-механических свойств полученных композитов в зависимости от режимов спекания под высоким давлением.

В качестве исходных служили мелкозернистые фракции порошков диборидов титана и тантала марки "ч" производства Донецкого завода химреактивов. Смеси с содержанием 15, 30, 50, 70, 85 масс. %  $TaB_2$  готовили тщательным перемешиванием исходных порошков путем десятикратного просеивания на сите с размером ячейки 50 мкм. Приготовление образцов осуществляли по методике, описанной в [2]. Спекание заготовок диаметром 5 мм и высотой 5 мм проводили на прессовой установке ДО137А усилием 5 МН в аппарате высокого давления со ступенчатой рабочей поверхностью [6] при давлениях 2,5 и 4 ГПа в интервале температур 1500-1900 °С и с выдержкой до 15 мин.

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде. Для анализа фазового состава композитов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с монохроматизированным  $Cu-K\alpha$  излучением (шаг 0,03°, экспозиция 3 с). В качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Твердость по Виккерсу и трещиностойкость  $K_{1C}$  композитов  $TiB_2-TaB_2$  измеряли на микротвердомере МНТ-240 фирмы "LECO" (США) при нагрузке 10 Н. Величину прочности определяли разрушением образцов под действием одноосного сжатия при комнатной температуре. Испытания производились на лабораторном прессе марки 70 М 2,5/91, в котором была предусмотрена параллельность нажимных пуансонов. Испытываемые цилиндрические образцы диаметром 2,6 мм и высотой 4 мм шлифовались с обоих торцов для придания им параллельности. Шлифовку по цилиндрической боковой поверхности производили на бесцентрошлифовальном станке модели 6ЗАП. Испытуемый образец устанавливали между торцами нажимных пуансонов, выполненных из твердого сплава ВК 6. Скорость нагружения составляла 100 МПа/с.

Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 1.



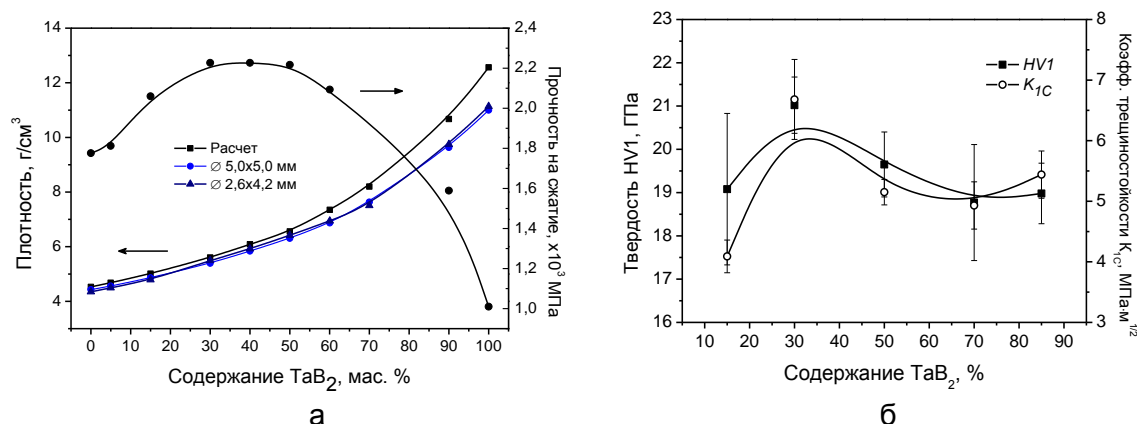


Рисунок 1 - Зависимость плотности и прочности на сжатие (а), твердости HV1 и трещиностойкости  $K_{1C}$  (б) композитов  $TiB_2$ - $TaB_2$  от состава. Режимы Давление 4 ГПа,  $T=1600$  °С (а),  $1900$  °С (б),  $\tau = 60$  с (а), 3 мин (б).

Таблица 1 - Значения плотности, твердости и трещиностойкости композитов  $TiB_2$  - 30 мас. %  $TaB_2$  в зависимости от давления и времени спекания.  $T_{сп}=1900$  °С

Номер образца	Давление, ГПа	Время спекания, мин	Плотность, г/см <sup>3</sup>	HV1, ГПа	$K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup> (P=10,0 Н)
ТВ-56	2,5	1	5,328	20,12 ± 1,70	5,73 ± 0,27
ТВ-66	2,5	3	5,372	21,78 ± 0,98	6,54 ± 0,22
ТВ-58	2,5	7	5,338	22,85 ± 0,65	7,68 ± 0,62
ТВ-40	2,5	15	5,335	19,80 ± 1,48	7,35 ± 0,35
ТВ-67	4,0	3	5,367	21,02 ± 0,65	6,68 ± 0,66
ТВ-34	4,0	7	5,344	21,29 ± 0,37	5,58 ± 0,46
ТВ-74	4,0	15	5,319	21,15 ± 1,02	6,19 ± 0,42

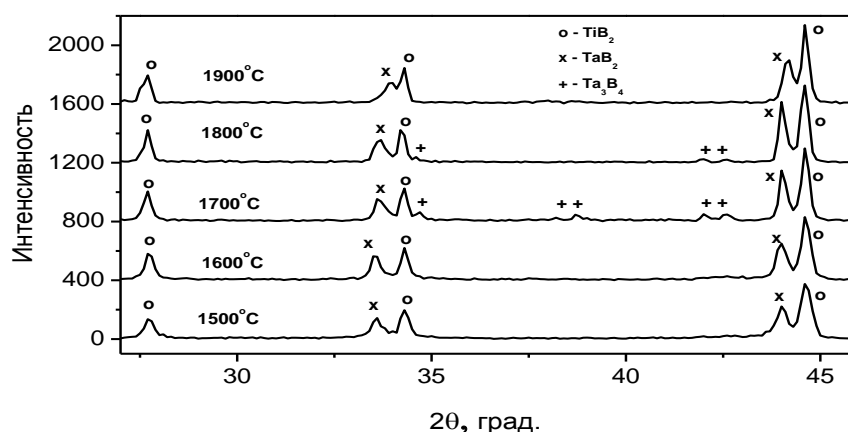


Рисунок 2 - Дифрактограммы композитов  $TiB_2$ -30 мас.%  $TaB_2$ , спеченных при давлении 4 ГПа и различных температурах

Как следует из рис. 1а, плотность и пористость спеченных образцов с увеличением содержания  $TaB_2$  монотонно возрастает. Зависимость прочности на сжатие от состава немонотонная, с максимумом в интервале 30-50 мас.%  $TaB_2$ . При этом для состава с 30 мас.%  $TaB_2$  достигается максимальная величина твердости и трещиностойкости (рис. 1б). Наилучшее сочетание твердости HV1 и трещиностойкости  $K_{1C}$  ( $22,9 \pm 0,7$  ГПа и  $7,7 \pm 0,6$  МПа·м<sup>1/2</sup>) имеют образцы этого состава, спеченные при давлении 2,5 ГПа (табл.1).

Рентгенофазовый анализ (рис. 2) показал, что в компактных образцах, спеченных в условиях высоких давлений и температур, наблюдается присутствие как исходных гексагональных фаз диборидов титана и тантала ( $TiB_2$  и  $TaB_2$ ), так и появление новой фазы –  $Ta_3B_4$  с орторомбической структурой. Её появление –

результат взаимодействия диборидов титана и тантала, поскольку при спекании в аналогичных условиях одного TaB<sub>2</sub> фаза Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> не наблюдается. При давлении 4 ГПа максимальное количество (судя по интенсивности рентгеновских линий отражений) фазы Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> наблюдается при температуре 1700 °С. При 1300 °С фаза Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> не видна, а при температуре выше 1700 °С её количество уменьшается.

Формирования новой фазы Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> происходит благодаря диффузии атомов бора по междоузлиям, что в свою очередь влияет на диффузионные процессы, происходящие на узлах решётки. Это приводит к перестройке структуры гексагональной фазы TaB<sub>2</sub> в орторомбическую Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. В условиях высоких давлений и температур такая перестройка обусловлена стремлением системы перейти в новое состояние равновесия. Этому под давлением благоприятствует и то, что плотность Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> выше, чем TaB<sub>2</sub>. Связь между атомами бора в диборидах титана и тантала осуществляется гибридными sp<sup>2</sup>-орбиталями. При этом p-орбитали атомов бора перекрываются s- и d- орбиталями переходных металлов Ti и Ta. Поскольку связь Ti – B сильнее, чем Ta – B [7, 8], взаимодействие TaB<sub>2</sub> с TiB<sub>2</sub> происходит таким образом, что на контакте этих частиц часть атомов бора из диборида тантала сильнее взаимодействует с атомами титана в дибориде титана. Это и приводит к тому, что на поверхности частиц фазы TaB<sub>2</sub>, граничащих с TiB<sub>2</sub>, часть атомов бора диффундирует в междоузлия титана, образуя на поверхности частиц диборида тантала, откуда ушла часть атомов бора, фазу Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>. Одновременное воздействие давления и температуры меняет образующиеся структурные вакансии, что и определяет температурные границы существования фазы Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub> под давлением. По-видимому, высокая температура до 1900° С при высоких давлениях препятствует образованию межузельных вакансий в подрешетке титана, а значит и диффузии.

Достигнутые значения твердости HV<sub>1</sub> и трещиностойкости K<sub>1C</sub> (22,9±0,7 ГПа и 7,7±0,6 МПа.м<sup>1/2</sup>) композита свидетельствуют о возможности его использования в качестве режущего материала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Urbanovich V.S. and Shipilo V.B. In: Euro Ceramics V, Trans Tech Publications / ed. P. Abelard et al., Switzerland (1997). Vol. 2. P. 1027.
2. Мазуренко А.М., Урбанович В.С., Леонович Т.И. Порошковая металлургия. 1987, № 7. С. 37.
3. Г.В. Самсонов, К.И. Портной. Сплавы на основе тугоплавких соединений. Оборонгиз, М. (1961). 304 с.
4. Post B., Glaser F., Moskowitz D. Acta Metallurgica, 1954. Vol. 2, No.1. P. 20-25.
5. Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор. Справочник. М: Металлургия. 1990. С. 301.
6. Мазуренко А.М., Урбанович В.С., Кучинский В.М. Весці АНБ, сер. фіз.-тэхн. навук. 1994, № 1, С. 42 .
7. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев Л.Д. «Высокотемпературные бориды», М., Металлургия, 1991, 367 с.
8. Samsonov G. V., Kovenskaya B.A. "The Nature of the Chemical Bond in Borides", "Boron and Refractory Borides", Springer -Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1977. P.19-30.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 12Х3ГНМФБА

**Маркова Г.В., Маликов А.Д., Комарова А.Р., Логунова О.В.**  
Тульский государственный университет (ТулГУ), Тула, РФ  
E-mail: galv.mark@rambler.ru

Сталь 12Х3ГНМФБА относится к новым конструкционным комплексно-легированным высокопрочным сталям, закаливающимся на воздухе, и используется при производстве осесимметричных деталей, работающих под давлением, получаемых методом глубокой вытяжки или холодной прокатки. Сталь предназначена для изготовления осесимметричных корпусов двигателей реактивных снарядов для различных систем, металлических сосудов, работающих под высоким давлением (от 100 кгс/см<sup>2</sup> и выше), высокопрочных деталей сложной формы с применением сварки. В этих изделиях сталь 12Х3ГНМФБА используется в состоянии после отпуска, в связи с чем возникает вопрос о выборе оптимального режима термической обработки не только для формирования конечных свойств готового изделия, но и для обеспечения максимальной технологичности его изготовления, а также сохранения этих свойств при длительном хранении.

### Материалы и методика проведения эксперимента.

Образцы стали 12Х3ГНМФБА изготавливали из горячедеформированной бесшовной трубы 110×14 мм×мм, находящейся в состоянии поставки – после отжига при 700-740 °С, 5-6 часов, охлаждение на воздухе.

Химический состав исследуемой стали 12Х3ГНМФБА представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав исследуемой плавки стали 12Х3ГНМФБА.

Марка сплава	Состав, масс. %										
	Fe	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Nb	S	P
12Х3ГНМФБА	Осн.	0,12	0,95	0,30	2,99	0,91	0,29	0,06	0,04	0,005	0,015

Образцы подвергали термической обработке по режиму: закалка от 910 °С, время выдержки 15 мин, охлаждение на воздухе. Температуру отпуска варьировали в широком интервале от 200 до 650 °С с шагом 50 °С, время выдержки при каждой температуре отпуска составляло 2 ч.

Анализ микроструктур и фотографирование проводили на микроскопе Axio Observer MAT в светлом поле при разных увеличениях – от 100 до 1500-крат.

Испытания на одноосное растяжение осуществляли в соответствии с рекомендациями ГОСТ1497-84 на образцах тип III № 6. Образцы из трубы вырезали из центральной части, в направлении прокатки. В ходе испытаний устанавливались:  $\sigma_B$ ;  $\sigma_{0,2}$ . Сами испытания проводили на машине TiniusOlsen 300SL, соответствующей требованиям ГОСТ 28840-90, со скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин. Измерение твердости по НВ проводили на универсальном твердомере KB 750 в соответствии с ГОСТ 9012-59. Предварительно поверхность образца фрезеровалась и полировалась. Измерения ударной вязкости проводили с использованием копра TiniusOlsenIT406 на образцах на ударную вязкость с U-образным концентратором (тип 1) согласно ГОСТ 9454-78.

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1,а показана структура стали 12Х3ГНМФБА после охлаждения. Считается, что сталь относится к классу мартенситных сталей, закаливаемых на воздухе. Видно, что структура стали многофазная, высокодисперсная, наблюдаются пакеты игл или пластин длиной около 25 мкм, однако типичных мартенситных 60- и

120-градусных ориентировок между пакетами почти не наблюдается. По морфологическим признакам структура ближе к бейнитному типу, чем к мартенситному. Поскольку термокинетическая диаграмма распада аустенита для стали 12Х3ГНМФА не построена, проанализированы диаграммы малоуглеродистых высокопрочных сталей, близких по составу к исследованной [1-3]. В соответствии с рассмотренными диаграммами после охлаждения на воздухе формируется главным образом структура верхнего бейнита. Бейнит малоуглеродистых сталей характеризуется пакетной структурой, состоящей из параллельно расположенных реек или пластин феррита и карбидов. По данным [4] вдоль границ пластин могут располагаться мартенситно-аустенитные микроучастки. Таким образом, результаты металлографического исследования и анализа литературных источников показали, что структура стали 12Х3ГНМФА после охлаждения на воздухе - бейнитная, хотя и не исключено образование некоторого количества мартенсита.

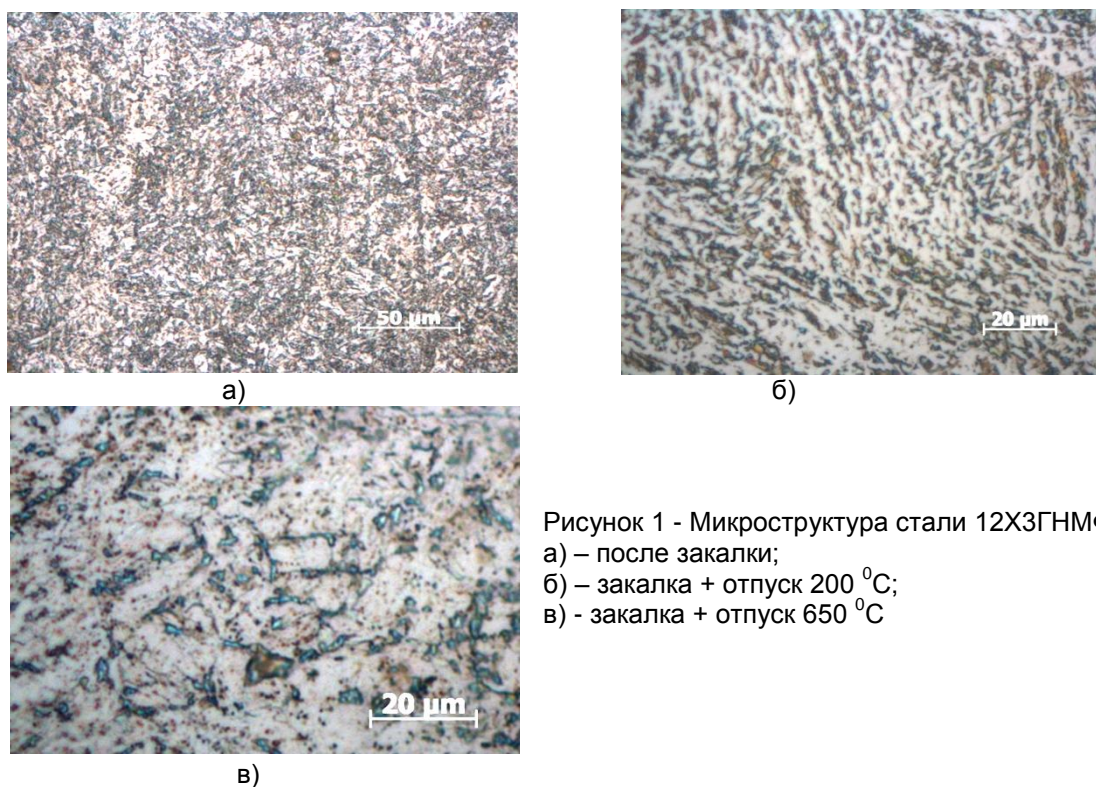


Рисунок 1 - Микроструктура стали 12Х3ГНМФА:  
а) – после закалки;  
б) – закалка + отпуск 200 °С;  
в) - закалка + отпуск 650 °С

В результате отпуска при 200-500 °С структура остается многофазной, бейнитные пакеты сохраняют свою направленность, но карбиды становятся более обособленными (рис.1,б). Начиная с температуры отпуска 550 °С наблюдается увеличение размеров карбидных включений (рис.1,в).

Результаты измерения механических свойств приведены на рисунке 2. Прочностные свойства ( $\sigma_{0,2}$ ,  $\sigma_B$ ) незначительно снижаются при повышении температуры отпуска до 500 °С. Аналогично изменяется и твердость. Умеренному снижению прочности способствует легирующий комплекс стали. Известно, что введение марганца и хрома замедляет процесс разупрочнения при отпуске. Таким же образом действует и молибден при содержании не более 0,4 %, что соответствует его количеству в исследуемой стали. Существенное снижение прочности и твердости начинается с температуры 500 °С. Возможной причиной является процесс распада мартенсита, сохраняющегося внутри бейнитных пакетов. Вместе с тем, карбидная фаза, входящая в состав бейнита, также видоизменяется, как показано в металлографическом исследовании. Частицы карбидов увеличиваются в размерах и перестают выполнять роль эффективных упрочнителей.

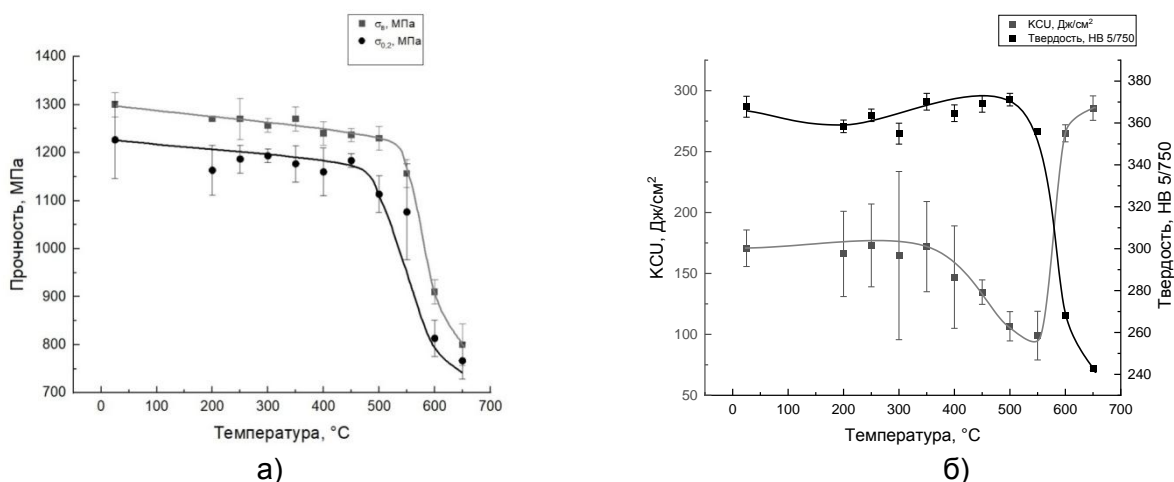


Рисунок 4 - Влияние температуры отпуска на  $\sigma_v$  и  $\sigma_{0.2}$  (а), KCU и твердость (б)

Температурная зависимость ударной вязкости показывает, что в области температур 400...550 °C наблюдается уменьшение значений KCU от 170 до 100 Дж/см<sup>2</sup>. Дальнейшее повышение температуры отпуска приводит к сильному росту ударной вязкости. Следовательно, сталь 12Х3ГНМФБА склонна к отпускной хрупкости второго рода. Легирование молибденом должно было бы подавлять развитие отпускной хрупкости, однако комплексное легирование хромом и никелем, напротив, способствует охрупчиванию и, по-видимому, компенсирует положительное влияние молибдена. Для подавления хрупкости необходимо проводить ускоренное охлаждение от температуры отпуска.

#### Выводы по работе

1. Сталь 12Х3ГНМФБА после закалки на воздухе приобретает бейнитную структуру.
2. Сталь 12Х3ГНМФБА проявляет склонность к отпускной хрупкости II рода.
3. Для высокопрочных изделий, не испытывающих ударных нагрузок, рекомендованная температура отпуска не должна превышать 500 °C.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д.П. Подузов, М.Ю. Симонов, А.Н. Юрченко и др. Исследование превращений, структуры и свойств системно- легированной низкоуглеродистой стали 12Х3Г2МФС промышленной выплавки//П.: ПНИТУ. 2017. - 20 с.
2. N. Isasti, D. Jorge-Badiola, M.L. Tahery, B. Lopez, P. Uranga. Effect of Composition and Deformation on Coarse-Grained Austenite Transformation in Nb-Mo Microalloyed Steels// Metallurgical and Materials Transactions A. – V.42a, 2011, p.3729-3741.
3. F. Xiao, B. Liao, D. Rena, Y. Shan, K. Yang. Acicular ferritic microstructure of a low-carbon Mn–Mo–Nb microalloyed pipeline steel//Mater. Characterization, 54, 2005, p. 305– 314.
4. Эфрон Л.Н. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали. - М.: Металлургиздат, 2012. – 696 с.

## **РАЗРАБОТКА СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ**

**Глезер А.М.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
Государственный научный центр «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»,  
Москва, Россия  
a.glezer@mail.ru*

Впервые предложено полное и всеобъемлющее физическое описание процессов, протекающих при больших (мегапластических) деформациях твердых тел. Сформулированы единые физические принципы к описанию явлений, сопровождающих большие пластические деформации, в рамках неравновесной термодинамики, которая предусматривает существование в деформируемой системе дополнительных каналов диссипации механической энергии (механическая диссипативная система) [1]. Показано, что мегапластическая деформация характеризуется присущими исключительно только ей семью отличительными особенностями, которые существенно влияют на структурообразование и физико-механические свойства металлических материалов. Дается критическая оценка некоторым высказанным в литературе некорректным представлениям и терминам, которые связаны с рассматриваемым явлением. Доклад носит дискуссионный характер.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Glezer A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A. et al.// Plastic Deformation of Nanostructured Materials - Abington, UK: Cambridge Int. Sci. Publ.; Boca Raton-London-New York, USA: CRC Press. Taylor & Francis Group, 2017. 320pp. ISBN 978-1-138-07789-8.

## СОУДАРЕНИЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ МЕДНЫХ ЦИЛИНДРОВ С ЖЕСТКОЙ СТЕНКОЙ: ЭКСПЕРИМЕНТ, МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Родионов Е.С. <sup>®</sup>, Лупанов В.Г., Грачева Н.А., Майер П.Н., Майер А.Е.

Челябинский Государственный Университет,  
Улица Братьев Кашириных 129, Челябинск 454001, Россия

E-mail: zlategor@mail.ru

Модификация тестов Тейлора по соударению стержня по наковальне была реализована для случая медных профилированных цилиндров. Цилиндр диаметром 8 мм и длиной в 40 мм был вырезан из медного холоднотянутого прутка бескислородной меди М1 и обточен в головной части для получения трех различных форм: 1) уменьшенный цилиндр диаметром 3 мм и длиной 10 мм; 2) такой же уменьшенный цилиндр диаметром 4 мм; 3) усеченный конус диаметром в вершине 2 мм и длиной 20 мм. Образцы запускались с помощью газовой пушки со скоростями до 80 м/с и сталкивались с жесткой наковальней из нержавеющей стали. Для разгона образцов применялся сжатый воздух давлением 5 бар, в области перед ударником создавалось пониженное давление 0.2 бар. В экспериментах реализованы значения истинной деформации порядка 0.5 – 1 и скорости деформации до  $2.4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Форма образцов подобрана таким образом, чтобы повысить деформации и скорости деформации на ударном конце. За счет этого удается получить скорости деформации, характерные для экспериментов с непрофилированными цилиндрами такого же диаметра, но запущенными со скоростью 150-200 м/с. В случае цилиндров уменьшенного диаметра в головной части деформация близка к однородной по длине головной части, что позволяет сделать прямую оценку напряжения течения и скорости деформации.

Был проведен микроструктурный анализ деформированных и недеформированных образцов. Для недеформированных образцов характерна продольная текстура с полосами локализации, образующимися при получении холоднокатаного прутка. Для деформированного образца характерно наличие трещин в месте перехода от головной части уменьшенного диаметра в основную часть цилиндра. В головной части фиксируется множество пор, а пластическая деформация при соударении меняет текстуру.

Проведено трехмерное моделирование соударения и сравнение с результатами выполненных экспериментов. Для описания пластической деформации применена модель дислокационной пластичности, ранее верифицированная для ударно-волновых задач по соударению пластин металлов. Модель реализована в трехмерном случае с использованием численной схемы гидродинамики сглаженных частиц (SPH). Также модель включает уравнение состояния, реализованное в виде искусственной нейронной сети (ИНС) и обученное по данным молекулярно-динамического (МД) моделирования равномерного изотермического растяжения и сжатия меди. Окончательный вид образцов полученных в эксперименте и рассчитанных по модели совпадает с хорошей точностью.

**Экспериментальная часть работы поддержана Российским Научным Фондом (проект № 20-79-10229), Разработка численного кода и уравнения состояния на основе ИНС поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (гос. задание № 075-00992-21-00).**



## ТЕПЛОВЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМОТРОНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Веремейчик А.И., Онысько С.Р., Сазонов М.И., Хвисевич В.М., Аббасов К.Т.,  
Хеук М.В.

Учреждение образования «Брестский государственный технический университет»,  
г. Брест, Беларусь,  
E-mail: vai\_mrtm@bstu.by, osr@tut.by

Экономически эффективные процессы плазмохимической переработки отходов различных производств, таких как совместное получение ацетилена и этилена из углеводородного сырья, в последнее время получили широкое распространение. Особенно перспективными являются процессы с применением водородной низкотемпературной плазмы. Так в качестве генератора водородной плазмы предлагается использовать плазмотрон постоянного или переменного тока требуемой мощности. Схема плазмотрона и его электропитания приведена на рисунке 1. Основными элементами плазмотрона являются катод (1), поджигающий электрод (2) и ступенчатый анод (3). Катод выполнен из торированного вольфрамового стержня длиной 10 мм, впаянного заподлицо в медную обойму. В экспериментах использовались вольфрамовые стержни диаметром (3–10) мм. Поджигающий электрод выполнен из меди в виде секции-шайбы с внутренним диаметром  $d_1 = 16$  мм. Испытанные медные ступенчатые аноды были изготовлены диаметрами  $d_2 = 8$  мм и  $d_3 = 16$  мм, и длиной  $l_2 = (30–50)$  мм. Полная длина анода  $l = l_2 + l_3$  изменялась от 90 мм до 150 мм. Для уменьшения эрозии рабочей поверхности анода установлен навитый из медной трубки соленоид (7). Создаваемое им осевое магнитное поле порядка 0,08 Тл, обеспечивает скорость вращения замыкающего радиального участка дуги, при которой ресурс работы анода достигает свыше 1000 часов. Катод, поджигающий электрод, анод и соленоид интенсивно охлаждаются химически очищенной водой, которая подается в систему охлаждения плазмотрона под давлением  $(10–15) \times 10^5$  Па. Для расчета тепловых потоков в электроды определялась температура воды на входе и выходе из плазмотрона при помощи хромель-копелевых термопар с записью показаний прибором ЭМП–109 АИ.

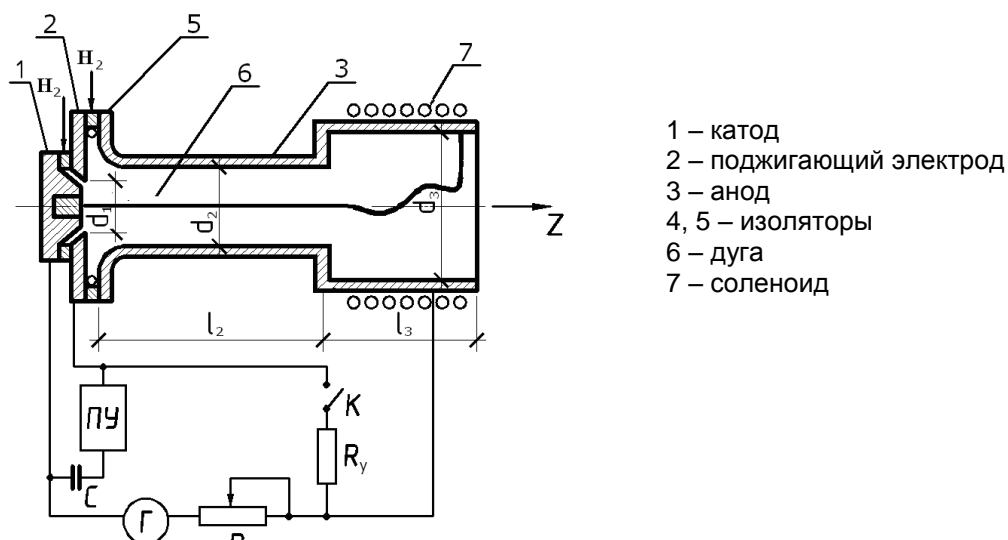


Рисунок 1 – Схема плазмотрона и его электропитания

Давление водорода перед расходомерами на входе плазмотрона составляло порядка  $(4–8) \times 10^5$  Па. Расход газа измерялся прибором типа ПВ–1033, с автоматической плавной регулировкой. В зазор между катодом и поджигающим электродом через два тангенциальных отверстия диаметром 1,2 мм, расположенных в



кольце закрутки с внутренним диаметром 50 мм, подавался водород с расходом порядка (0,1–0,2) г/с. Во вторую камеру закрутки (5), расположенную между поджигающим электродом и анодом, газ поступал через четыре тангенциальных отверстия диаметром 2,4 мм, расположенных в кольце закрутки с внутренним диаметром 64 мм. Суммарный расход водорода варьировался в пределах (0,9–1,2) г/с.

Проведены исследования напряженности электрического поля дуги, горящей в водороде. Результаты экспериментов по исследованиям вольт-амперных характеристик подтвердили необходимость поддержания высокой тангенциальной скорости закрутки водорода и плавного (безотрывного) перехода от кольца закрутки к внутреннему диаметру электрода, с целью обеспечения газодинамически устойчивого горения дуги. В экспериментах также было установлено, что дуга в плазмотроне рассматриваемой схемы горит с меньшими пульсациями напряжения по сравнению с дугой с самоустанавливающейся длиной, горящей в цилиндрическом канале без уступа.

На рисунке 2 приведены вольт-амперные характеристики водородной дуги, горящей в плазмотроне с различной длиной анода.

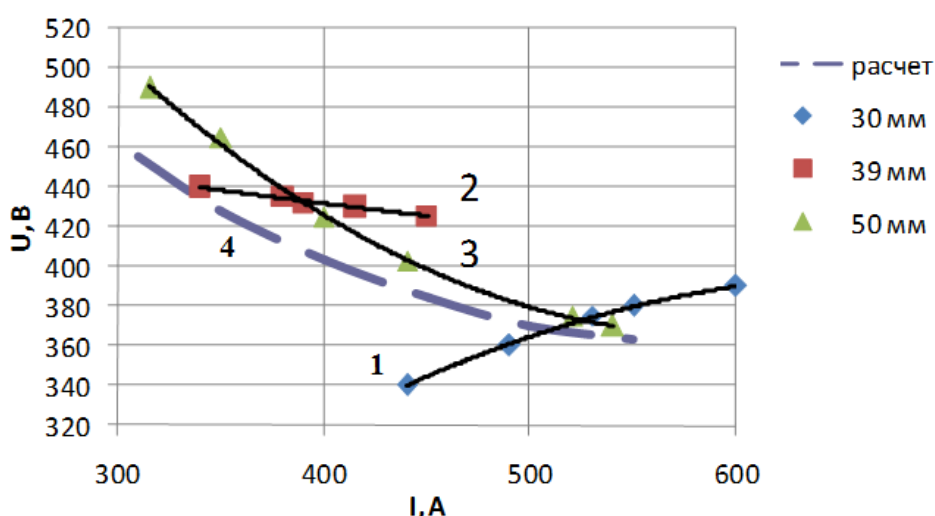


Рисунок 2 – Вольт-амперные характеристики дуги при различных длинах  $l_2$   
 $G = 1 \text{ г/с}$ ,  $d_2 = 8 \text{ мм}$ ,  $p = 1,4 \times 10^5 \text{ Па}$

Результаты экспериментов показали, что при длине  $l_2 \leq 30 \text{ мм}$  электрическая характеристика является восходящей (кривая 1) и при величине тока менее 520 А лежит ниже характеристики дуги с самоустанавливающейся длиной (кривая 4), рассчитанной по формуле:

$$U = 3190 \left( \frac{G}{I} \right)^{0,4} \left( \frac{G}{d} \right)^{0,3} (pd)^{0,36}, \quad (1)$$

где  $d$  – внутренний диаметр анода постоянного сечения, мм.

Можно предположить, что при больших величинах тока кривая 1 совпадет с кривой 4 в предположении, что механизм формирования вольт-амперной характеристики дуги в водороде для плазмотрона со ступенчатым выходным электродом аналогичен цилиндрическому аноду.

Следует отметить, что в изученном диапазоне токов при  $l_2 \leq 30 \text{ мм}$  дуга горит стабильно. Визуальный осмотр внутренней поверхности анода показал, что шунтирование дуги происходит только за уступом на участке электроразрядной камеры диаметром  $d_3$ . При  $l_2 = 50 \text{ мм}$  вольт-амперная характеристика дуги (кривая 3) практически совпадает с расчетной кривой 4, а зона шунтирования уже около уступа захватывает некоторую поверхность электрода диаметром  $d_2 = 8 \text{ мм}$ ; уступ электрода уже за несколько часов работы подвергается заметной эрозии. Из этого следует, что длина  $l_2 = 50 \text{ мм}$  является больше предельной. При увеличении  $l_2$  более 39 мм возрастают амплитуды пульсаций тока и напряжения, а также уменьшается частота

пульсаций. Полученные данные свидетельствуют о возможности достижения высокого электрического КПД плазмотрона со ступенчатой формой выходного электрода.

Одновременно проводились исследования тепловых потоков в элементы плазмотрона: катод, анод и поджигающий электрод. Это позволило вычислить тепловой КПД плазмотрона, энтальпию и среднемассовую температуру газа в зависимости от величины тока дуги, длины анода и содержания метана в водороде при давлении на выходе из плазмотрона, равном  $1,5 \times 10^5$  Па.

Исследования тепловых потоков в катод показали, что при использовании в качестве рабочего газа водорода при равных величинах тока и стабильных режимах горения дуги ( $l_2 = 39$  мм) они оказались ниже, чем у азота. Несколько неожиданные результаты получаются при нестабильном режиме ( $l_2 = 50$  мм), когда возрастает амплитуда тока и снижается частота шунтирования дуги. В этом случае тепловые потоки в катод в рассматриваемом диапазоне величин тока увеличиваются примерно в 2 раза. Это отражается на скорости эрозии как катода, так и анода.

Быстрое разрушение катода в водородной среде было обнаружено при эксплуатации плазмотрона в режиме несамостоятельного горения, когда пульсации тока достигали заметной величины, хотя абсолютная величина тока не превышала нескольких десятков ампер. При больших величинах тока (до 600 А), но малых (менее 10 %) высокочастотных пульсациях (несколько кГц) степень разрушения была на несколько порядков меньше. Аналогичная картина наблюдается при неустойчивом режиме горения дуги, вызванном шунтированием на уступе. В этом случае каждое пятно привязки хаотически движется по поверхности вольфрама, переходя с нагретых участков поверхности на более холодные. Это приводит к снижению термоэмиссии и увеличению автоэмиссии электронов и, следовательно, к возрастанию тепловых потоков в катод.

Установлено, что в водороде тепловые потери в катод практически не зависят от диаметра вольфрамового стержня, который в экспериментах изменялся в пределах (3–10) мм.

Кроме того, исследованы тепловые потоки в анод в зависимости от тока дуги, для плазмотрона с  $d_2 = 8$  мм,  $d_3 = 16$  мм,  $l_2 = 50$  мм,  $l = 100$  мм при расходе водорода 1,1 г/с в рабочем диапазоне токов они достигают (48–64) кВт. По проведенным оценкам тепловые потери на участке до уступа не превышают 10 кВт, поэтому основные потери тепла приходится на зону за уступом.

Исследована зависимость теплового КПД плазмотрона от величины тока дуги при различных длинах анода. При длине анода, близкой к оптимальной (90 мм), температура струи на выходе плазмотрона достигает 3400 К, а тепловой КПД равен (0,6–0,8). Зависимость теплового КПД от тока можно представить в виде:

$$\frac{1-\eta}{\eta} = 9,45 \times 10^{-5} \left( \frac{I}{G} \right)^{0,4} \bar{l}^{1,38} (pd)^{0,98}, \quad (2)$$

где  $\bar{l} = \frac{l_2}{d_2} + \frac{l_3}{d_3}$ ,  $d_2 = 8$  мм,  $d_3 = 16$  мм.

Проведены экспериментальные исследования влияния диаметра стержня на удельную эрозию электродов в широком диапазоне токов  $I = (370 \pm 30)$  А. Наименьшее значение удельной эрозии наблюдается для диаметра стержня  $d_c = 5$  мм и составляет не более  $(2-4) \cdot 10^{-9}$  г/(А·с).

## НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ПУАНСОНА ПРИ ПРОБИВКЕ ОТВЕРСТИЯ

**Веремейчик А.И.**

*Учреждение образования «Брестский государственный технический университет»,  
г. Брест, Беларусь,  
E-mail: vai\_mrtm@bstu.by*

Пробивка отверстий в листовом металле является наиболее распространенной операцией листовой штамповки [1–3]. За счет высокой производительности и относительной простоты выполнения она пользуется высокой популярностью. В последнее время появилась необходимость в совершенствовании некоторых элементов оборудования в связи с появлением новых материалов, скоростных методов их обработки, а также предъявляемых требований к качеству обрабатываемых изделий. Это приводит к необходимости разработки компьютерных моделей процесса пробивки, позволяющих варьировать режимами и параметрами процесса. Использование современных систем автоматизации инженерных расчетов (CAE-систем) на сегодняшний день является одним из наиболее эффективных способов решения такого рода задач по исследованию напряженно-деформированного состояния тел, оценке прочностных характеристик и прогнозированию долговечности конструкций. Программная система конечно-элементного анализа ANSYS является одной из наиболее эффективных CAE-систем. Программное обеспечение ANSYS со специальным интерфейсом ANSYS Workbench позволяет успешно решать различные задачи механики деформируемого твердого тела, динамики жидкости и газа, теплофизики т.д.

В ANSYS Workbench 2019 R2 для твердотельного динамического анализа используется среда ANSYS Explicit Dynamics, которая позволяет проводить расчеты быстропротекающих высоко нелинейных процессов в постановках Лагранжа и Эйлера и предоставляет возможность решать все основные задачи явной динамики и быстропротекающих процессов. Программа проводит расчеты при помощи решателей ANSYS Autodyn, но в отличие от него использует тот же графический пользовательский интерфейс, что и широко распространенный решатель ANSYS Mechanical и другие аналитические системы платформы ANSYS Workbench. Explicit Dynamics является частью лицензии ANSYS Mechanical Enterprise.

Моделирование проводилось с учетом реальных условий процесса пробивки отверстия в листовом металле цилиндрическим пуансоном на кривошипном прессе КД2128. В процессе пробивки пуансон вдавлиывает отделяемую часть металла от всего листа в отверстие матрицы. В начальной стадии операции после упругого деформирования отмечается неизбежный для пластичных материалов процесс пластической деформации заготовки. Для снижения пластической деформации в таких операциях кромки пуансона и матрицы выполняют острыми с небольшим зазором между ними [4]. Зазор между пуансоном и матрицей варьировался от 5 до 15 % от толщины пробиваемого металла на сторону. При выборе зазора необходимо учитывать, что слишком малое значение может привести к заметному трению между пуансоном и матрицей. При моделировании толщина листа принималась равной  $t=4$  мм, материал – сталь 20 ГОСТ 1050-88. Материал пуансона – сталь X12МФ ГОСТ 5950-2000, твердость 57–60 HRC.

Построение геометрической модели системы пуансон-лист-матрица выполнено с использованием графического модуля ANSYS SpaceClaim. 3D-модель системы пуансон-лист-матрица приведена на рисунке 1. Эйлеровы методы позволяют отслеживать течение материала через грани ячеек на сеточной области, зафиксированной в пространстве. Эти методы идеальны для моделирования течений материалов с очень большими деформациями [5]. При формировании задачи в модуле ANSYS Explicit Dynamics Эйлерова сетка создавалась автоматически на основе геометрии.

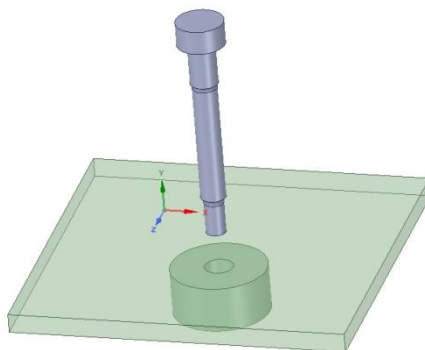


Рисунок 1 – 3D-модель системы в ANSYS SpaceClaim

Нагружение происходит в два этапа. На первом этапе сила в зоне контакта возрастает до максимального значения, соответствующего моменту времени  $t_1 \approx 0,1 \frac{t}{V}$  проникновения пуансона на 10 % от толщины листа. На втором этапе сила падает до нуля при выталкивании через матрицу пуансоном выбитой части листа. В начале проникновения пуансона в металл вблизи режущих кромок торцевой части создаются большие напряжения, под действием которых начинается смятие металла. При дальнейшем проникновении пуансона напряжения в металле увеличиваются и достигают величины, равной сопротивлению материала срезу  $\tau_{cp}$ . В этот момент зона наибольших напряжений в пуансоне, сосредоточенная вблизи торца, начинает перемещаться вдоль оси пуансона в направлении фланца, а в пробиваемом листе металла с двух сторон (со стороны режущей кромки пуансона и матрицы) образуются трещины и начинают распространяться вглубь листа с большими скоростями, благодаря чему практически мгновенно прорезают с двух сторон лист на значительную глубину. В момент их смыкания между пуансоном и матрицей в момент времени  $t_2$  происходит отделение выбиваемой части металла и выталкивание его через матрицу. На заключительном этапе пуансон движется внутри матрицы с учетом действия по боковой поверхности силы трения  $F_{mp} \approx 0,1F_{max}$ . Зависимость силы, действующей в зоне контакта, от времени, представлена на рисунке 2.

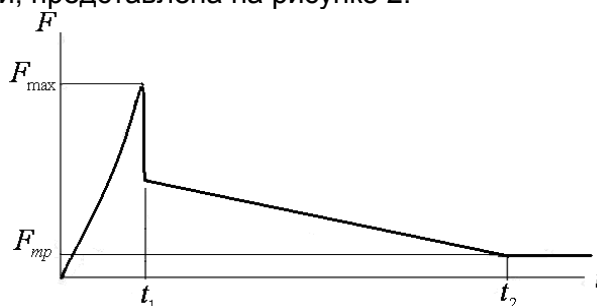


Рисунок 2 – Зависимость силы соударения от времени

Необходимое усилие для пробивки рассчитывается по следующей формуле:

$$F = PtK\tau_{cp}, \quad (1)$$

где  $P$  – периметр выбиваемой детали, м;  $t$  – толщина материала, м;  $K$  – коэффициент запаса,  $K=1,2$ ;  $\tau_{cp}=320$  МПа. Для рассматриваемого пуансона оно составляет 20,06 кН.

Проведено исследование напряженно-деформированного состояния в модели пуансона и силы пробивки при различных режимах обработки и геометрических параметрах системы пуансон-лист-матрица. Характерное распределение эквивалентных напряжений по Мизесу в момент проникновения пуансона в толщу металла, а также зависимости напряжений и деформаций от времени приведены на рисунках 3, 4.

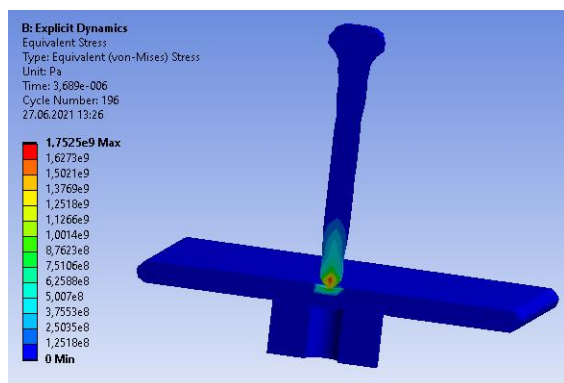


Рисунок 3 – Распределение эквивалентных напряжений по Мизесу в продольном сечении

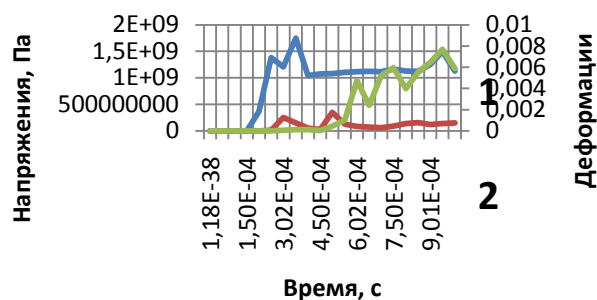


Рисунок 4 – Зависимость максимальных эквивалентных деформаций (1), эквивалентных напряжений (2) и нормальных напряжений (3) в пуансоне от времени

Выполнен расчет предельно допускаемой нагрузки в зависимости от длины рабочей части пуансона. Установлена предельная длина рабочей части, при которой возможно осуществлять процесс пробивки. Исследовано влияние скорости движения пуансона (в диапазоне от 5 до 15 м/с) на возникающие в нем напряжения. Моделирование пробивного пуансона с измененной длиной рабочей части (20...33 мм) не выявило существенного изменения напряжений по длине инструмента в процессе пробивки, что свидетельствует о том, что такого рода модификация пуансона не окажет негативного воздействия на его прочность, однако снижает деформации и повышает жесткость.

Проведенные исследования позволяют оптимизировать форму и размеры рабочей зоны пуансона, зазор между матрицей и пуансоном в зависимости от их материалов и толщины листа.

Трение на поверхности пуансона приводит к истиранию поверхностного слоя, поэтому для улучшения эксплуатационных свойств пуансона разработаны рекомендации по применению поверхностной плазменной закалки его рабочей зоны, позволяющей получать поверхностные слои с высокими механическими характеристиками.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Металлообработка в современном машиностроении [Электронный ресурс] : Пробивка отверстий. – <http://metall-work.ru/obr-met/38.html>.
2. Бурдуковский, В. Г. Технология листовой штамповки : учебное пособие / В. Г. Бурдуковский. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 224 с.
3. Дзеник, А. Д. Совершенствование проектирования и изготовления пуансонов и матриц / А. Д. Дзеник, Р. В. Гавариев // Научно-методический электронный журнал «Концепт». – 2017. – Т. 39. – С. 1171–1175.
4. <https://www.robur.ru/articles/factory-vliyayuschie-na-kachestvo-i-usilie-probivki>.
5. Мухутдинов А.Р. Основы применения ANSYS Autodyn для решения задач моделирования быстротекающих процессов: учебное пособие. – Казань: КНИТУ, 2016. – 244 с. – ISBN 978-5-7882-2115-1.

## КВАЗИСВОБОДНЫЕ МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ Gd В Bi-ЗАМЕЩЕННОМ ФЕРРИТЕ ВИСМУТА

Соболь В.Р.<sup>1</sup>, Макоед И.И.<sup>3</sup>, Поддубная Н.Н.<sup>3</sup>, Янушкевич К.И.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка, Минск, Беларусь *vrsobol@mail.ru*

<sup>2</sup>Государственный педагогический университет им. А.С.Пушкина, Брест, Беларусь

<sup>3</sup>ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», Витебск, Беларусь

<sup>4</sup>ГО «НПЦ НАНБ по материаловедению», Минск, Беларусь, *k.yanushkevitch@yandex.by*

### Введение

Магнитные свойства материалов на основе феррита висмута, относящегося к средам с неколлинеарным типом упорядочения, которое ввиду незначительного наклона подрешеток способно реализовать состояние слабого ферромагнетизма, исследуют преимущественно на кристаллитах керамических образцов малых размеров ( $0.025 \text{ см}^3 - 0.3 \text{ см}^3$ ), синтезированных методом реакций в твердой фазе. Тем не менее, полное усреднение характеристик в эксперименте не обнаруживается вследствие специфики кристаллической симметрии и особенностей рассматриваемых эффектов.

В сообщении представлены результаты анализа воздействия процедуры замещения ионов Bi на ионы более тяжелых элементов с целью выявления возможностей воздействия на циклоидальное антиферромагнитное упорядочение. В качестве лигатуры выбраны элементы Gd, Nd и La, обладающие в основном состоянии достаточно большим, средним и нулевым собственным моментом при замещении до 20 ат %, являющегося критичным для кристаллической структуры.

### Результаты эксперимента и анализа

Удельная намагниченность и магнитная восприимчивость изучены при регистрации наведенного момента как функции от величины  $H$  в объеме, где поле в строгом смысле не однородно в виду краевых эффектов и регистрируемый сигнал отображает, по сути, действие усредненного  $H$ . Но поскольку наведенный момент мал, степень неоднородности не велика (0.1 – 1 %) и может быть исключена.

Нелегированные образцы обнаруживают восприимчивость порядка  $10^{-3}$  (рисунок 1), при  $T = 4.2 \text{ K}$ , что соответствует антиферромагнитному упорядочению при ромбоэдрической симметрии, когда вдоль оси высокого порядка и в перпендикулярной плоскости восприимчивость неодинакова. В образцах из множества хаотично ориентированных кристаллитов, результирующий сигнал формируется за счет самого большого вклада в намагниченность, и отвечает усредненному отклику по многим ориентациям оси антиферромагнетизма  $C_3$ . Для оценки можно один кристаллит усреднить по множеству возможных ориентаций вектора поля. В сферической системе с осью  $C_3$  вдоль  $oz$  среднее значение для компоненты  $H$  вдоль  $oz$  равняется нулю, а для компоненты  $H$  в базовой плоскости составляет  $H_{cp} = \pi H_e / 4$ . Соответственно, намагниченность  $M$  в базовой плоскости конечна, превышает  $M$  вдоль оси  $C_3$ , что реализуется в виде небольшого излома зависимости, как в явлении слабого ферромагнетизма Дзялошинского от нескомпенсированной компоненты сильно скошенных подрешеток. Подобный излом зависимости  $M(H)$  наблюдали на малоразмерных частицах с поперечником сравнимым с величиной пространственного периода магнитной циклоиды. По сути, две магнитные подрешетки в элементарной ячейке от двух ионов Fe формируют неколлинеарную структуру с возникновением двух нормальных друг другу векторов анти- и ферро- магнетизма, второй из которых мал и определяется углом скошенности, который в данном случае составляет порядка 0.1. Существенно, что для замещенного  $\text{BiFeO}_3$  псевдо остаточный момент появляется реально в остаточном виде и в конечности коэрцитивной силы, которые для 20 ат. % введенного Gd достигают  $2 \times 10^3 \text{ A/m}$  и  $0.75 \times 10^6 \text{ A/m}$ . Это можно связать с

собственным моментом Gd, являющимся одним из максимальных ввиду половинного заполнения  $f$  – оболочки.

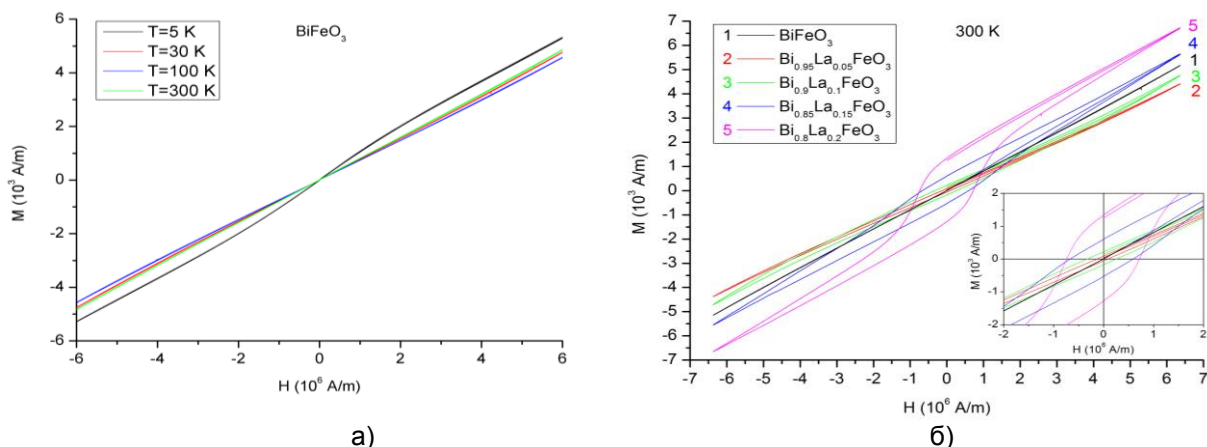


Рисунок 1 - Намагниченность исходного феррита висмута в функции внешнего поля – а), при замещении ионов Bi на ионы La – б)

В целом, легированные образцы  $\text{BiFeO}_3$  обнаруживают кинетику  $M(H)$  с небольшим значением магнитной восприимчивости, свойственным антиферромагнитным средам. Отсутствие полной компенсации по моментам ионов Fe свидетельствует о существовании некоего нового взаимодействия, которое усиливается при легировании и новый косвенный обмен приводит к петле гистерезиса (рисунок 2).

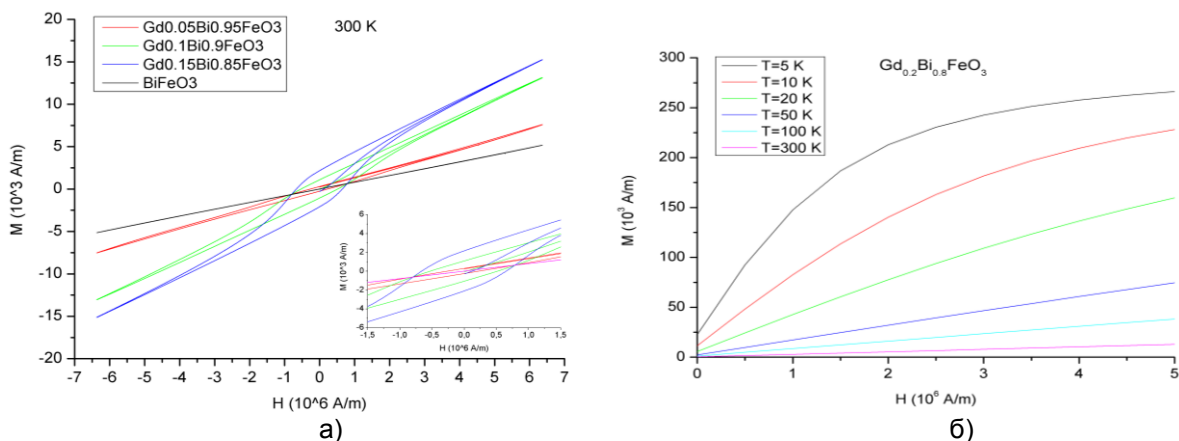


Рисунок 2 - Намагниченность Gd-замещенного феррита висмута в функции внешнего поля. а) - различные уровни легирования, б) – в представлении функции Бриллюэна

Важно, что при замещении Bi на La приводит к намагничению близкому к характеристике при Gd-замещении, что возможно при переходе La в возбужденное состояние. Фактически в области малых значений внешнего  $H$  классический слабый ферромагнетизм трансформируется к новому типу.

Как показывает эксперимент, в области полей порядка  $10^7$  A/m обменные взаимодействия ослабевают и кинетика  $M(H)$  отвечает традиционным представлениям одночастичного взаимодействия с энергией Зеемана при тепловой деструкции. Однако численно известные соотношения при введении Nd и La в приближении свободных моментов не отвечает насыщению, которое достигается в меньших полях, чем в эксперименте. Сложность процесса подтверждается гистерезисом, как следствием некоего кооперативного упорядочения, по сути, модель свободных моментов отягощена дополнительным обменом, действующим по сценарию слабого ферромагнетизма с неоднозначностью характеристики.

Ситуация несколько парадоксальна в том смысле, что если допустить существование между редкими землями обмена, то его следует трактовать

положительным в области малых  $H$  и отрицательным в области сильных  $H$ , где насыщение по эксперименту запаздывает. В этом плане для области малых  $H$ , можно предположить, что слабый ферромагнетизм ионов исходной матрицы стимулирует механизмы возникновения положительного сверхобмена, который трансформируется в отрицательное взаимодействие, а в больших магнитных полях подавляется с постепенным выходом характеристики на насыщение. Остается постулировать, что ослабление внутреннего поля формируется в условиях действия эффективного поля при неколлинеарности подрешеток, которые с увеличением внешнего поля изменяют степень своей скошенности.

Характерно, что в противоположность замещению на  $La$  и  $Nd$  введение  $Gd$  позволяет интерпретировать  $M(H)$  в представлении одночастичных свободных магнитных моментов (рис. унок 2), то есть в сильном  $H$  начинает доминировать асимптотический вид  $M$  в соответствии с количеством магнетонов на единицу объема из расчета половинного заполнения оболочки. В итоге порядок насыщения  $M(H)$  для замещенного феррита висмута при введении 20 % ат.  $Gd$  на позиции  $Bi$ , то есть для  $Bi_{0.8}Gd_{0.2}FeO_3$  по оценкам составляет около  $2 \cdot 10^5$  А/м, коррелируя с экспериментом.

В общем случае сильных полей из рассмотренного диапазона значений магнитный момент на единицу объема можно представить в формализме функции  $B$ , и в приближении упорядочения представленного вида намагниченность  $M(H)$  коррелирует с данными эксперимента достаточно хорошо.

$$M(H) = (Ng\beta J) \left[ \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \left( \frac{(2J+1)X(H)}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \left( \frac{X(H)}{2J} \right) \right]$$

$$X(H) = \frac{g\beta J \mu_0 H}{kT},$$

где  $N$  – число магнитных ионов в единице объема,

$g$  – гиромагнитное соотношение,

$\beta$  – магнетон Бора,

$J$  – квантовое число полного механического момента многоэлектронного атома,

$\mu_0$  – магнитная постоянная,

$H$  – поле в объеме образца с учетом эффектов размагничивания.

Как показывает анализ, приближение свободных моментов позволяет количественно интерпретировать ход намагничивания  $Gd$ -замещенного феррита висмута в области полей до  $10^7$  А/м при выборе эффективного магнитного момента из числа семи магнетонов на один атом замещения.



## ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ ОТРАЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ ДЛЯ СРЕДЫ С ОДНОЙ И ДВУМЯ ОПТИЧЕСКИМИ ОСЯМИ

Соболь В.Р.<sup>1</sup>, Поддубная Н.Н.<sup>2</sup>, Янушкевич К.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка, Минск,  
Беларусь, [vrsobol@mail.ru](mailto:vrsobol@mail.ru)

<sup>2</sup>ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», Витебск, Беларусь

<sup>3</sup>ГО «НПЦ НАНБ по материаловедению», Минск, Беларусь, [k.yanushkevitch@yandex.by](mailto:k.yanushkevitch@yandex.by)

### Введение.

В сообщении представлены результаты исследования закономерностей взаимодействия поляризованной в плоскости падения волны с поверхностью кристаллической среды, отвечающей материальным соотношениям связи в представлении диэлектрической проницаемости как тензора  $\hat{\epsilon}$ , в системе координат, когда две его оси лежат в плоскости интерфейса. Такая запись может отвечать принципу симметрии  $\hat{\epsilon}$ , если внешнего энергетического воздействия нет. Сама запись тензора в главных осях является результативной, но имеет более глубокий смысл при исследовании топологии волновой поверхности внутри среды, когда диагональные компоненты позволяют различать волны в двусосных, одноосных и обычных оптически изотропных кристаллических средах высокой симметрии.

В выражениях Френеля отражение света описывается в виде зависимости отношения амплитуд от углов падения  $\varphi$ , преломления  $\psi$ , которые необходимы для сшивания компонент электромагнитной волны. В приведенном  $\hat{\epsilon}$  к главным осям угол  $\psi$  необходимо выражать через диагональные компоненты, что затруднительно, если все диагональные компоненты различны. В этом смысле прямое координатное выражение угла  $\psi$  через закон дисперсии в координатах самой геометрии задачи на отражение зачастую имеет свои определенные преимущества.

### Процедура рассмотрения задачи. Обсуждение.

На примере взаимодействия линейно поляризованной в плоскости падения волны с поверхностью анизотропной среды, характеризуемой тензором  $\hat{\epsilon}$  частного вида рассмотрены соотношения Френеля для коэффициента отражения. Оси тензора  $\hat{\epsilon}$  отвечают геометрии отражения, оптическая среда рассмотрена на примере модели, у которой тензор  $\hat{\epsilon}$  содержит три не одинаковых, отличных от нуля компоненты, а магнитная проницаемость является скалярной величиной.

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1)$$

При анализе использованы известные материальные соотношения

$$\vec{H} = \mu_0^{-1} \mu^{-1} \vec{B} \quad (2)$$

$$\vec{E} = \epsilon_0^{-1} \hat{\epsilon}^{-1} \vec{D} \quad (3)$$

В приближении выбранной геометрии взаимодействия (рисунок 1) постулируем, что волновые векторы падающей, отраженной и преломленной волны  $\vec{k}$  имеют по две не нулевые составляющие, а в среде вектор волновой нормали характеризуется

$$k_x = k \sin \psi \quad k_y = -k \cos \psi \quad k_z = 0 \quad (4)$$

Традиционные условия неразрывности на границе раздела позволяют выразить отношение между амплитудами напряженности электрического поля для отраженной  $E_r$  и падающей  $E_i$  волны в функции угла  $\psi$ , т.е.  $r(\psi) = \frac{E_r}{E_i}$  как (5)

$$r(\psi) = \frac{\cos(\varphi(\psi)) - \varepsilon_1 \mu_1 \frac{\sin(\varphi(\psi))(\varepsilon_{xy} \sin \psi - \varepsilon_{yy} \cos \psi)}{\sin \psi (\varepsilon_{xy} \varepsilon_{yx} - \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy})}}{\cos(\varphi(\psi)) + \varepsilon_1 \mu_1 \frac{\sin(\varphi(\psi))(\varepsilon_{xy} \sin \psi - \varepsilon_{yy} \cos \psi)}{\sin \psi (\varepsilon_{xy} \varepsilon_{yx} - \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy})}} \quad (5)$$

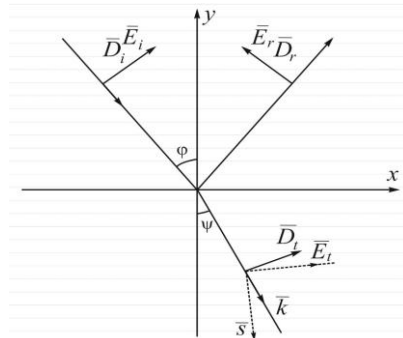


Рисунок 1 – Геометрия взаимодействия линейно поляризованной в плоскости падения ( $xу$ ) волны при ее падении (угол  $\varphi$ ) и преломлении (угол  $\psi$ ) на поверхность (плоскость  $xz$ ) оптической анизотропной среды,  $\vec{k}$  - волновой вектор,  $\vec{s}$  - лучевой вектор

Здесь угол  $\psi$  отображается через угол  $\varphi$  из соотношения Снеллиуса, поскольку показатель преломления, как будет показано ниже, является функцией угла  $\psi$  и целесообразней отыскивать  $\varphi(\psi)$ , для получения которого сформулирован закон дисперсии преломленной волны на основе тензорного соотношения

$$-\nabla_x \mu^{-1} \nabla_x \hat{\varepsilon}^{-1} \vec{D} = \varepsilon_0 \mu_0 \ddot{\vec{D}} \quad (7)$$

здесь  $\varepsilon_0$  и  $\mu_0$  электрическая и магнитная постоянные.

С использованием ортов декартовой системы  $i, j, k$  уравнение (7) применено для компонент вектора электрической индукции

$$\vec{D} = (D_x i + D_y j + D_z k) e^{i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} \quad (8)$$

Соответственно (7) при заданной анизотропии по  $\hat{\varepsilon}$  преобразуется к (9)

$$-\nabla_x (\mu^{-1} \nabla_x [i(\varepsilon_{xx}^{-1} D_x + \varepsilon_{xy}^{-1} D_y) + j(\varepsilon_{yx}^{-1} D_y + \varepsilon_{yy}^{-1} D_z) + k \varepsilon_{zz}^{-1} D_z]) = \varepsilon_0 \mu_0 \ddot{\vec{D}} \quad (9)$$

Соотношение (9) как система уравнений общего вида в координатном представлении с учетом всех возможных компонент вектора индукции (8) позволяет решить систему уравнений и записать закон дисперсии. В частности, при поляризации вектора индукции в плоскости падения

$$k^2 = \frac{\varepsilon_0 \mu_0 \omega^2}{\mu^{-1} (\varepsilon_{xx}^{-1} + \varepsilon_{xy}^{-1} \sin 2\psi)} \quad (10)$$

соответственно, при поляризации вектора индукции вдоль оси  $oz$

$$k^2 = \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon \mu \omega^2 \quad (11)$$

Т.е. волна, линейно поляризованная по вектору  $\vec{D}$  перпендикулярно плоскости падения, будет отвечать закону преломления изотропного случая (11), напоминая свойства так называемой обыкновенной волны (рисунок 2).

Соотношения (10), (11) свидетельствуют, что для поляризации в плоскости падения  $xу$  имеются два ортогональных направления ориентированных под углом  $\pi/4$ , вдоль которых скорость фазы волны изменяется от минимального значения до максимального. Представленный вид тензора  $\hat{\varepsilon}$  позволяет привести его к главным осям, при этом возможно, когда компоненты  $\varepsilon_{yy}$  и  $\varepsilon_{zz}$  в новых осях равны - случай одноосного кристалла, и когда эти компоненты не равны – случай двуосной среды.

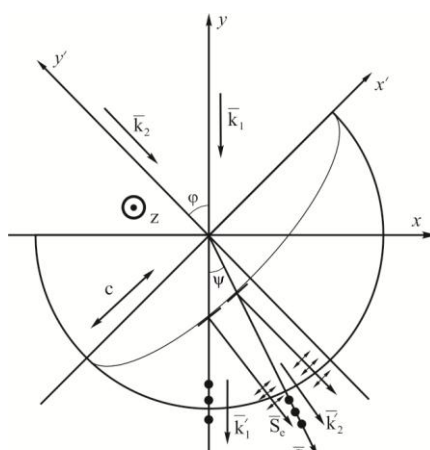


Рисунок 2 – Вид сечений эллипсоида диэлектрической проницаемости после приведения тензора  $\hat{\epsilon}$  к главным осям, компонента  $\epsilon_{xy}$  выбрана меньше нуля. Волновые векторы  $k_1$  и  $k_2$  отображают направление распространения фазы с расщеплением луча при нормальном и наклонном падении

Соотношение (10) позволяет выразить угол  $\varphi$  в функции угла преломления  $\varphi(\psi)$ .

$$\varphi(\psi) = \text{Arcsin}[(\mu_{zz}^{-1}(\epsilon_{xx}^{-1} + \epsilon_{xy}^{-1}\text{Sin}(2\psi))^{-0.5}\epsilon_1^{-0.5}\mu_1^{-0.5}\text{Sin}\psi)] \quad (12)$$

здесь  $\epsilon_1$  и  $\mu_1$  проницаемости изотропной среды (воздуха), из которой падает волна.

Сформулированное соотношение связи  $\varphi(\psi)$  (12) применено для получения амплитудного коэффициента отражения (5). Далее представлены  $\varphi(\psi)$ , отношение амплитуд (5) и энергетический коэффициент отражения в диапазоне изменения угла  $\psi$  от минимального  $\varphi$  до полного скольжения.

Закон преломления представлен в обратном виде из соображений удобства графического отображения соотношения (12) (рисунок 3).

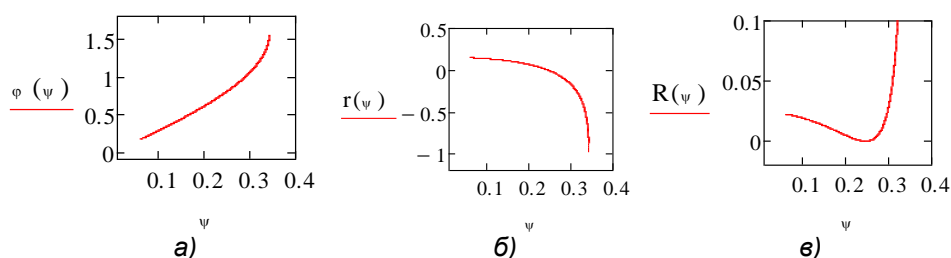


Рисунок 3 – Отражение линейно поляризованной в плоскости падения волны для границы с анизотропной средой при  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = 4$ ,  $\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx} = 1$ ,  $\mu = 2$ ,  $\epsilon_1 = 1$ ,  $\mu_1 = 1$ . а) - угол падения в функции угла преломления, б) – амплитудный коэффициент отражения, в) – энергетический коэффициент отражения в области малых значений для структуризации явления в зоне угла Брюстера

Таким образом, выбранный тип анизотропии оптической среды при принятой геометрии отражения линейно поляризованной по вектору индукции электрического поля волны приводит к эффекту двойного показателя преломления. При поляризации, отвечающей колебаниям вектора индукции электрического поля в плоскости падения показатель преломления является функцией угла преломления, а при колебаниях перпендикулярно плоскости падения не зависит от угла падения. Представленный метод по определению коэффициента отражения и закона дисперсии может быть применен для сред с анизотропией двойного типа при отличии от нуля всех недиагональных компонент. В частности, введение в рассмотрение компонент тензора магнитной проницаемости вида  $\mu_{xz}$ ,  $\mu_{yz}$  может также обусловить явление двойственности показателя преломления за счет магнитного взаимодействия вне зависимости от вида тензора диэлектрической проницаемости.

## ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ КЕРАМИКИ НА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР

Поддубная Н.Н.<sup>1</sup>, Лалетин В.М.<sup>1</sup>, Янушкевич К.И.<sup>2</sup>, Филиппов Д.А.<sup>3</sup>,  
Станкевич С.М.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ИТА НАН Беларуси, Витебск, Беларусь, [poddubnaya.n@rambler.ru](mailto:poddubnaya.n@rambler.ru)

<sup>2</sup> НПЦ по материаловедению НАН Беларуси, Минск, Беларусь,

<sup>3</sup> НовГУ им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия,

<sup>4</sup> УО ВГУ им. П.М. Машерова, Витебск, Беларусь

Композиционные мультиферроики привлекают внимание специалистов благодаря перспективам их применения в микроэлектронике и стрейнтронике. Первые композиционные материалы с магнитоэлектрическими (МЭ) свойствами получены из механической смеси двух фаз, одна из которых обладала пьезо-, а вторая магнитострикционными свойствами. Относительно недавно начаты исследования МЭ свойств слоистых композиционных структур, в которых чередуются слои, обладающие магнито- и пьезострикционными свойствами. При формировании таких структур методами осаждения магнитострикционные свойства металла существенно зависят от свойств и структуры подложки, выбранной методики осаждения, определяющих структурные особенности полученных покрытий и адгезионные свойства между покрытием и подложкой. Известно, что воздействие внешнего электрического поля в процессе формирования структуры может существенно изменить структуру и свойства различных материалов. Однако подобные исследования не применялись к изучению МЭ свойств магнитоэлектриков. В представленной работе обсуждаются результаты влияния электрической поляризации на МЭ свойства слоистых структур.

Образцы получены из керамического порошка цирконат-титанат свинца марки ЦТС 42 по традиционной керамической технологии. Толщина керамики во всех случаях составляла 400 мкм. Контактные электроды были получены химическим никелированием, после чего часть образцов поляризована и затем электрохимически металлизирована никелем. Для второй части образцов сперва получено электрохимическое покрытие никелем, после чего готовые структуры поляризованы. Поляризация осуществлялась в электрическом поле 4 кВ/мм, при температуре 100°C в течение полутора часов.

Экспериментально исследована низкочастотная полевая зависимость величины МЭ коэффициента  $\alpha_E(H)$  структур под действием внешнего переменного магнитного поля  $H$ , ориентированного перпендикулярно направлению поляризации структуры (поперечный эффект). Линеаризация эффекта осуществлялась под действием постоянного магнитного поля (поля подмагничивания). Величина МЭ коэффициента определялась по величине напряжения ( $U$ ), генерируемого образцом, с учетом толщины композита ( $h$ ) и величины поля  $H$  согласно формуле:

$$\alpha_E = \frac{dU}{h \cdot H} \quad (1)$$

Сравнительные данные поперечного МЭ коэффициента, полученного для поляризованных после осаждения (рисунок 1) и до осаждения никеля (рисунок 2) с различной толщиной металла, представлены ниже.

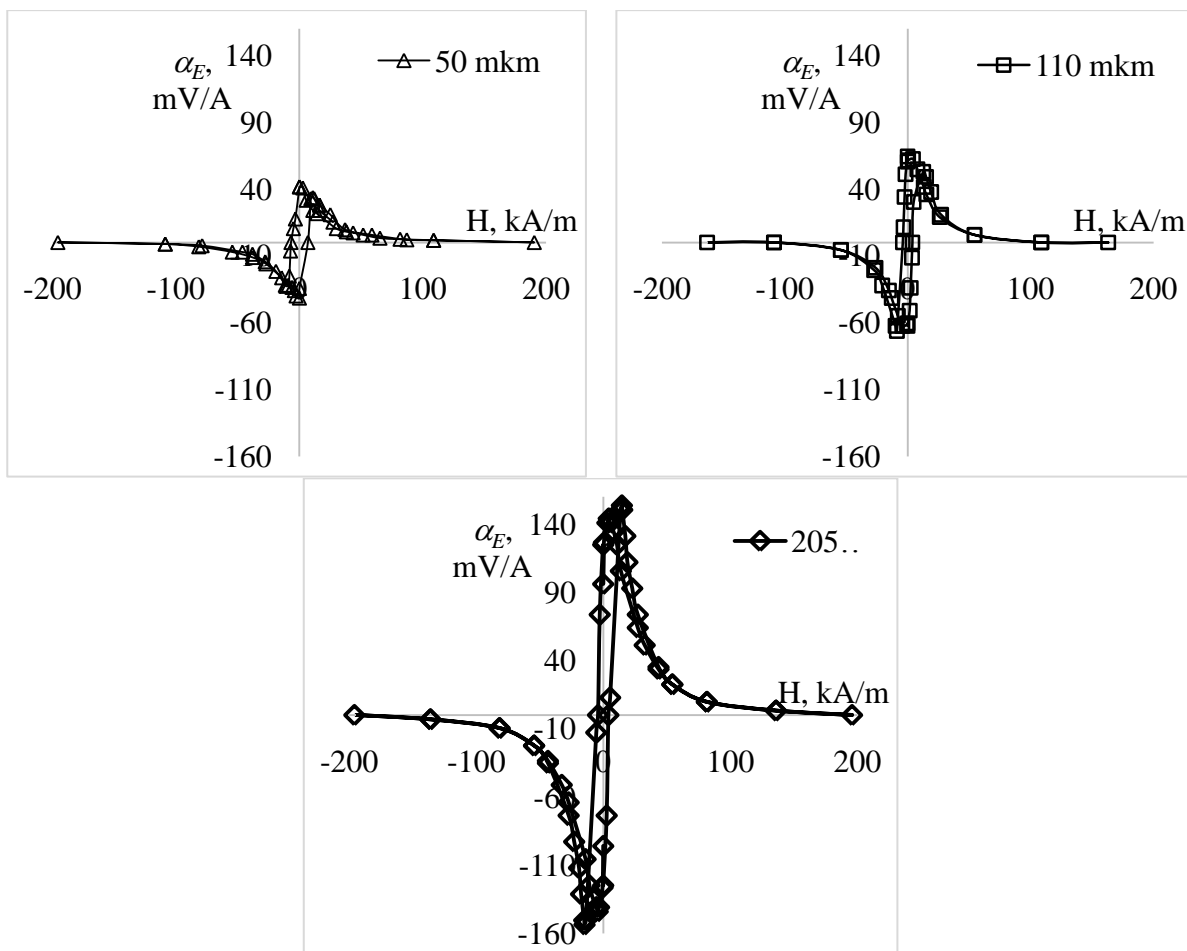
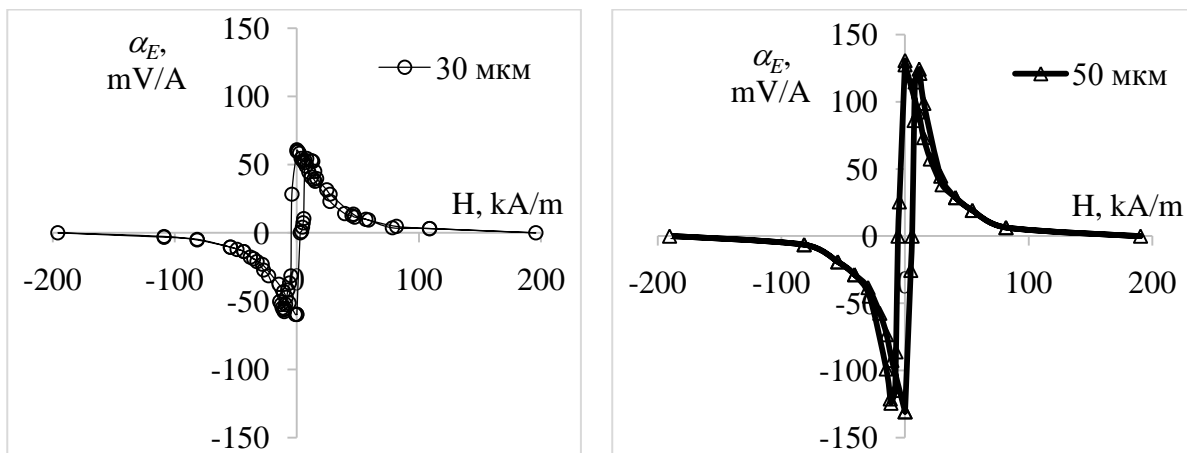


Рисунок 1 – Поперечный магнитоэлектрический эффект слоистых структур, поляризованных после осаждения никеля

Как видно из представленных данных, величина МЭ коэффициента возрастает с увеличением толщины металлического слоя композита. Характеристикой, определяющей точность измеренных посредством МЭ композита значений магнитного поля, является скорость изменения значений МЭ коэффициента во внешнем поле – МЭ чувствительность. Расчетные значения МЭ чувствительности композитов возрастают с ростом толщины никеля от 2,2 мВ·м/А<sup>2</sup> при 50 мкм до 3,3 мВ·м/А<sup>2</sup> при 110 мкм и 11 мВ·м/А<sup>2</sup> при 205 мкм (см. таблицу).



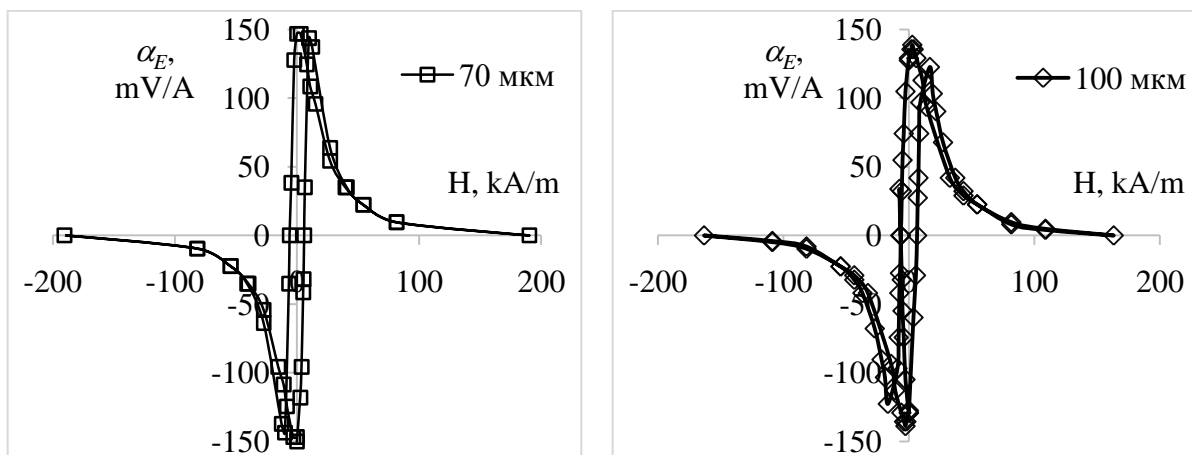


Рисунок 2 – Поперечный магнитоэлектрический эффект слоистых структур, поляризованных до осаждения никеля

Для поляризованных до осаждения образцов величина МЭ коэффициента практически не меняется при достижении определенной толщины металлического покрытия и в несколько раз превышает величину МЭ отклика не поляризованных предварительно композитов. Значения МЭ чувствительности композитов существенно выше данных, полученных в структурах, поляризованных после осаждения покрытий, и пропорциональны величине МЭ коэффициента (см. таблицу).

Таблица – Зависимость МЭ чувствительности композитов от толщины покрытия  $Ni$

$h Ni, mkm$	30	50	70	110	205
$\alpha''_{E}, mV \cdot m/A^2$	-	2,2	-	3,3	11,1
$\alpha'_{E}, mV \cdot m/A^2$	6,7	10,9	11,0	7,3 (h=100 mkm)	

Сравнение результатов позволяет однозначно утверждать, что поляризация керамики приводит к увеличению МЭ коэффициента и чувствительности композиционной структуры. Максимум МЭ коэффициента достигает в двухслойных образцах никель – ЦТС, полученных на поляризованной керамике при толщине никеля 110 мкм, что позволяет рассчитывать на перспективы использования полученных композитов в устройствах детектирования сверх слабых по величине магнитных полей.

**ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛ – МУЛЬТИФЕРРОИК – МЕТАЛЛ  
МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ****Поддубная Н.Н.<sup>1</sup>, Лалетин В.М.<sup>1</sup>, Филиппов Д.А.<sup>2</sup>**<sup>1</sup> ИТА НАН Беларуси, Витебск, Беларусь, *poddubnaya.n@rambler.ru*<sup>2</sup> НовГУ им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия

Одной из перспективных развивающихся областей физики конденсированного состояния вещества является стрейнотроника. Она основана на использовании методов деформационной инженерии и физических эффектов, наведённых механическими деформациями в твёрдых телах, для реализации нового поколения устройств информационных, сенсорных и энергосберегающих технологий. К материалам для этого направления относятся мультиферроики и магнитоэлектрики (МЭ). В МЭ материалах деформация магнитострикционной фазы, вызванная внешним магнитным полем, посредством механического взаимодействия, передается пьезоэлектрической фазе, что вызывает изменение поляризации в образце. Количественной характеристикой меры преобразования магнитного поля в электрическое является величина МЭ коэффициента, определяемая отношением величины приложенного магнитного поля к толщине пьезоматериала. Не менее значимой характеристикой для практической реализации устройств стрейнотроники является скорость изменения значений МЭ коэффициента во внешнем поле – МЭ чувствительность. Одним из путей повышения МЭ чувствительности является создание гибридных структур на основе объемных МЭ композитов.

В текущей работе изложены результаты получения гибридных структур металл – мультиферроик – металл методами химического и электрохимического осаждения.

В таких структурах наличие ферромагнетика будет усиливать напряженность магнитного поля в композите, что должно привести к увеличению линейного МЭ коэффициента и МЭ чувствительности. При этом магнитные и магнитострикционные свойства металлов могут существенно меняться в зависимости от типа подложки, используемых реакций и условий осаждения, образовавшейся структуры покрытия и элементного состава осадков. В качестве материалов для изготовления мультиферроэлектрических структур выбран состав на основе керамики марки ЦТС 23 и модифицированного феррита никеля  $\text{NiFe}_{1,9}\text{Co}_{0,02}\text{O}_4$ . Указанный феррит проявляет хорошие магнитострикционные свойства и обладает высоким удельным сопротивлением (порядка  $10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ). МЭ свойства таких структур достаточно подробно изучены.





Феррит никеля был приготовлен двойным высокотемпературным синтезом из механической смеси предварительно обезвоженных оксидов  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  при  $1050^\circ\text{C}$ . Из смеси однофазных порошков ЦТС 23 и  $\text{NiFe}_{1,9}\text{Co}_{0,02}\text{O}_4$  были приготовлены порошковые смеси с массовым соотношением компонент ЦТС 23:феррит 90:10; 80:20; 70:30; 60:40; 50:50%. Композит получен путем спекания прессованных брикетов в тиглях в свинецсодержащей засыпке в течение двух часов при температуре  $1180 - 1200^\circ\text{C}$  для предотвращения изменений в стехиометрии состава пьезокерамики. Спеченные композиты подвергались плоскопараллельной ступенчатой шлифовке.

Для химической металлизации композиты подвергались предварительной подготовке, состоящей из операций обезжиривания, сенсбилизации, активации поверхности и акселерации дальнейшего протекания реакции.

Обезжиривание проводилось в щелочном растворе  $\text{KOH}$  (10%). Сенсбилизация образцов осуществлялась в растворе, состоящем из  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (25 г/л) и соляной кислоты ( $d = 1,19$ ; 40 мл/л), в течение 2-3 мин при комнатной температуре и промывке в дистиллированной воде. Для инициирования химического осаждения керамической поверхности необходимо приобрести каталитические свойства. Лучшим катализатором восстановления меди на поверхности является палладий. Активацию керамической поверхности проводили в растворе состава: 0,5-1,0 г/л хлорида палладия ( $\text{PdCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 8-10 мл/л соляной кислоты ( $d = 1,19$ ). Процесс проводился при комнатной температуре в течение 2-3 мин, после чего заготовки просушивались фильтровальной бумагой. Акселерация проводилась в растворе гипофосфита натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 30 г/л) при

температуре 70-80°C в течение 15 мин. Равномерное покрытие металлом получено при условии последовательного повторения сенсибилизации, активации и акселерации поверхности заготовок. Экспериментально для химической металлизации были отобраны растворы, составы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Растворы химической металлизации керамики

Растворы меднения			Растворы никелирования		
Компоненты реактива, г/л			Компоненты реактива, г/л		
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O Сернокислая медь	30	7	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Сернокислый никель		40
KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O Сегнетова соль	100	20-30	NiCl Хлорид никеля	65	
NaOH Едкий натр		5-6	NH <sub>4</sub> Cl Хлорид аммония		50
NiCl <sub>2</sub> Хлористый никель		2	CH <sub>3</sub> COONa Ацетат натрия		
NaCO <sub>3</sub> Углекислый натрий	30	2-3	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O Гипофосфит натрия	100	30
CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Тиомочевина			NaC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Цитрат натрия		45
CH <sub>2</sub> O (40%) Формалин	30	12	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Цитрат аммония	100	
			NH <sub>4</sub> OH Аммиак	30	25
pH	12,2-12,5	12,1-12,5	pH	10	8-10
t, °C	23	40	t, °C	40-70	70-80

Для получения электрохимического покрытия было опробовано несколько различных растворов никелирования и кобальтирования, определены наиболее подходящие составы и режимы металлизации. Так, наилучшее покрытие никеля удалось получить из сульфаматного раствора: сульфамат никеля (300 - 400 г/л); NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (12 – 15 г/л); H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (25 - 40 г/л); сахарин (0,5-1 г). Для подложек с подслоем никеля максимальная толщина покрытия до отслоения составила 200 мкм. Оптимальным режимом осаждения является T = 40°C при токе 10 А/дм<sup>2</sup>. Никелирование из раствора сульфамата никеля на медном подслое не позволяет получить толщину покрытия свыше 25 мкм. Во всех случаях адгезия никелевых покрытий является выше для подслоя меди, чем при никелевом покрытии. Это приводит к отрыву металлических покрытий от композиционной подложки вместе с проводящим подслоем меди. По указанным причинам для получения гибридных структур электрохимическое никелирование будет проводиться на подслое химически осажденного никеля.

Покрытие кобальта получено из сульфатного раствора (сульфат кобальта (350-500 г/л), хлорид натрия (15-20 г/л); борная кислота (40-45 г/л). Равномерные осадки кобальта на поверхности никеля и меди получены для температур от 20°C до 45°C. При плотности тока свыше 10 А/дм<sup>2</sup> покрытие темнеет. Максимальная толщина полученных до начала отслоения осадков при оптимальном режиме осаждения для



медного подслоя 10 мкм, для подслоя никеля – 25 мкм. Полученное при этом покрытие равномерное, матовое и обладает выраженными магнитными свойствами.

Режимы поляризации композитов и анализ изменения емкости и тангенса диэлектрической проницаемости структур представлены в таблице 2. Для сравнения приводятся данные емкости, измеренные на композитах с контактами серебра, нанесенными вжиганием серебряной пасты.

Таблица 2 – Зависимость плотности заготовок, режима поляризации, емкости и тангенса угла диэлектрической проницаемости от массовой доли феррита в композиционном материале

ЦТС 23–NiFe <sub>1,9</sub> Co <sub>0,02</sub> O <sub>4</sub>	90%:10% 1	80%:20% 2	70%:30% 3	60%:40% 4	50%:50% 5
Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	7,18	6,91	6,61	6,29	6,13
$U_{\text{поляризации}}$ , кВ/мм	3,8	3,6	3,6	3,5	2,5
T, °C	100	100	80	75	70
$U_{\text{при охлаждении}}$ , кВ/мм	4	4	4	4	4
До поляризации					
Ёмкость, $C_{\text{Ag}}$ , пФ	758	548	354	235	156
$tg\alpha$	0,02	0,029	0,03	0,032	0,035
Ёмкость, $C_{\text{Cu}}$ , пФ	795,9	602,8	378,78	249,1	171,6
$tg\alpha$	0,22	0,2	0,25	0,36	0,4
Ёмкость, $C_{\text{Ni}}$ , пФ	811,06	712,4	424,8	376	187,2
$tg\alpha$	0,21	0,29	0,3	0,35	0,37
После поляризации					
Ёмкость, $C_{\text{Cu}}$ , пФ	789,3	598,2	368,8	241,9	167,0
$tg\alpha$	0,019	0,05	0,08	0,16	0,07
Ёмкость, $C_{\text{Ni}}$ , пФ	807,4	708,7	420,2	371,5	179,6
$tg\alpha$	0,04	0,08	0,1	0,03	0,08

С увеличением концентрации феррита закономерно возрастает тангенс диэлектрической проницаемости и снижается емкость композитов. Соответственно, во избежании пробоя, напряжение и температура при поляризации снижаются. Химическая металлизация приводит к увеличению емкости композитов, что свидетельствует о проникновении частиц металла в композит и уменьшение расстояния между проводящими покрытиями. Судя по значениям емкости, никель проникает несколько глубже меди. Это предположение подтверждается улучшением адгезионных свойств электрохимических покрытий на никель. Поляризация приводит к незначительному снижению емкости композитов и существенному росту тангенса. Предположительно такое поведение обусловлено воздействием силиконового масла на композит и нагреванием образцов при поляризации.

**Работа выполнена при поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф20МЦ-006).**

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕФОРМАЦИИ МЕДНЫХ ОБРАЗЦОВ

Грачёва Н.А., Родионов Е.С., Майер А.Е.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: nagra45da@gmail.com

Развитие экспериментальных методов по исследованию прочности и пластичности конструкционных материалов необходимо для определения механических свойств чистых металлов и сплавов, а также для калибровки и верификации численных моделей.

В данной работе проведен численный анализ процесса деформации OFHC медных образцов. Для этого выполнено моделирование модифицированного теста Тейлора в трехмерной постановке с использованием параллельного алгоритма реализации бессеточного метода SPH.

Основу математической модели составляет упругопластическое описание деформации металлов с учетом кинетики дислокаций [1, 2]. Вместо использования общепринятых уравнений состояния была построена и применена искусственная нейронная сеть (ИНС) прямого распространения, позволяющая связать плотность и внутреннюю энергию с давлением, температурой и модулем всестороннего сжатия. Подбор весов и смещений ИНС реализуется на основе молекулярно-динамических (МД) данных. МД моделирование включает в себя всестороннее сжатие и растяжение кристалла меди в диапазоне температур 100 – 900 К.

Достижение критических напряжений ведет к образованию линейных дефектов в кристалле. В связи с этим на основе МД данных по сдвигу кристалла в различных направлениях создана дополнительная ИНС, прогнозирующая нуклеацию дислокаций [3]. Образование и рост пор при деформации вычислялись по модели разрушения металлов [4, 5].

Проведено сравнение численного моделирования профилированных образцов (ударники составной цилиндрической и конусообразной формы) с экспериментальными данными для скоростей соударения не превышающих 80 м/с. На рис.1 представлено распределение напряжений и пластических деформаций в медном образце в разные моменты времени при скорости соударения 69.4 м/с.

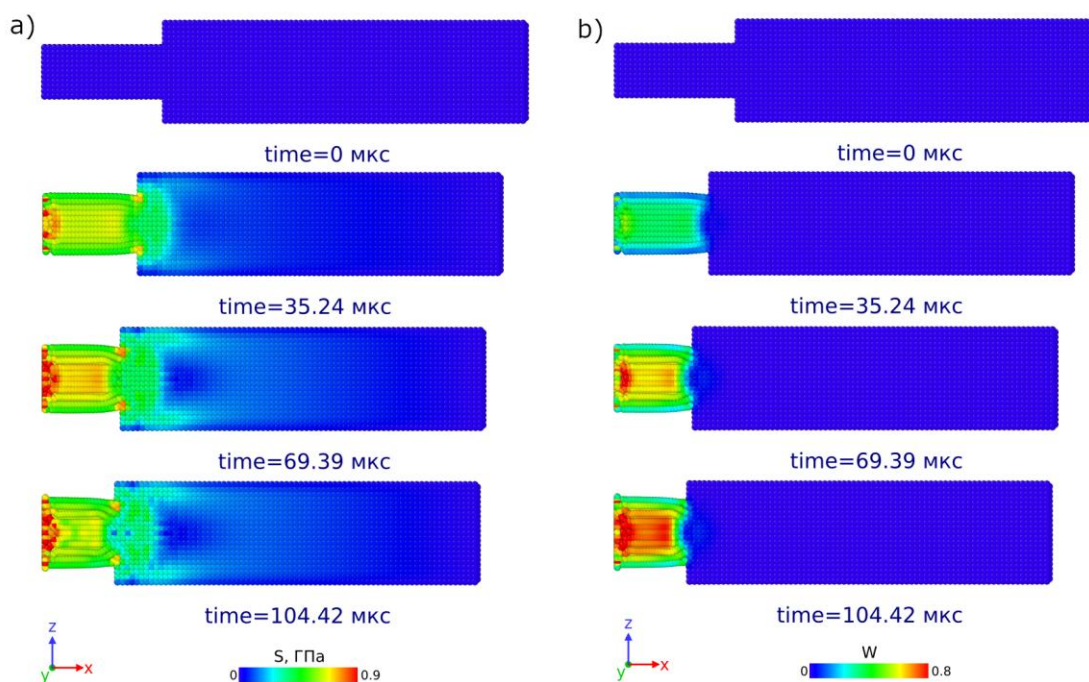


Рисунок 1 - Распределение а) напряжений по Мизесу и б) эквивалентных пластических деформаций в медном образце в разные моменты времени

Наблюдается локализация пластической деформации в головной части образца и повышенные напряжения в плоскости соударения. После соударения продольная инженерная деформация в моделировании составляла 0.402, что близко к значению 0.397, наблюдаемому в эксперименте.

**Работа поддержана Минобрнауки РФ (гос. задание № 075-00992-21-00) в части разработки уравнения состояния в форме ИНС, РФФ (проект № 20-11-20153) в части описания разрушения и РФФ (проект № 20-11-20153) в отношении исследования нуклеации дислокаций.**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dislocation based high-rate plasticity model and its application to plate-impact and ultra short electron irradiation simulations / Krasnikov V.S., Mayer A.E. and Yalovets A.P. // Int. J. Plast., 2011, Vol. 27, pp. 1294-1308.
2. Influence of local stresses on motion of edge dislocation in aluminum / Krasnikov V.S., Mayer A.E. // Int. J. Plast., 2018, Vol. 101, pp. 170-187.
3. Dislocation nucleation in Al single crystal at shear parallel to (111) plane: Molecular dynamics simulations and nucleation theory with artificial neural networks / Mayer A.E., Krasnikov V.S., Pogorelko V.V. // Int. J. Plast., 2021, Vol. 139, 102953.
4. Evolution of pore ensemble in solid and molten aluminum under dynamic tensile fracture: Molecular dynamics simulations and mechanical models / Mayer A.E. and Mayer P.N. // Int J Mech Sc., 2019, Vol. 157-158, pp. 816-832.
5. Strain rate dependence of spall strength for solid and molten lead and tin / Mayer, A.E. and Mayer, P.N. // Int. J. Fract., 2020, Vol. 222, pp. 171–195.

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Царенко Ю.В.<sup>1</sup>, Рубаник В.В.<sup>1</sup>, Wang J.T.<sup>2</sup>, Liu Y.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», г.Витебск, Беларусь

<sup>2</sup>Нанкинский университет науки и технологии, г.Нанкин, КНР

\*E-mail: labpt@vitebsk.by

Формирование ультрамелкозернистой и нанокристаллической структур методами интенсивного пластического деформирования (ИПД) оказывает значительное, а иногда коренное влияние на деформационное поведение и механические свойства металлов и сплавов, что позволяет считать ИПД весьма перспективным методом управления структурой и свойствами. Наибольший интерес к наноструктурированным материалам обусловлен не только их уникальными физическими свойствами, но и весьма высокими механическими свойствами: прочностью, пластичностью, износостойкостью.

Объемные наноламинированные структуры никеля и меди были получены методом ИПД по методике, представленной в работе [1].

Для обработки образцов наноструктурного никеля и меди путем ультразвукового воздействия с точки зрения эффективности знакопеременного механического воздействия использован способ, в котором обработка образцов осуществляется в пучности напряжений стоячей волны волновода в закрепленном состоянии [2].

Обрабатываемый образец из наноматериала закреплялся внутри полости волновода в пучности напряжений с помощью специального винта, обеспечивая надежный акустический контакт между волноводом и обрабатываемым образцом. Питание преобразователя ПМС15А-18 осуществляли от ультразвукового генератора УЗГ2-4М.

Ультразвуковая обработка образцов проводилась с амплитудой знакопеременных напряжений в образцах от 17,5 до 70 МПа. Обработка наноструктурных образцов никеля и меди выполнялась при различных усилиях поджатия в пучности напряжений волновода. При проведении ультразвуковой обработки образцов контролировали температуру волновода, при максимальных значениях знакопеременных напряжений его температура не превышала 60 °С. Время ультразвуковой обработки образцов составляло 30с.

Результаты механических испытаний образцов наномеди на растяжение представлены на рисунке 1.

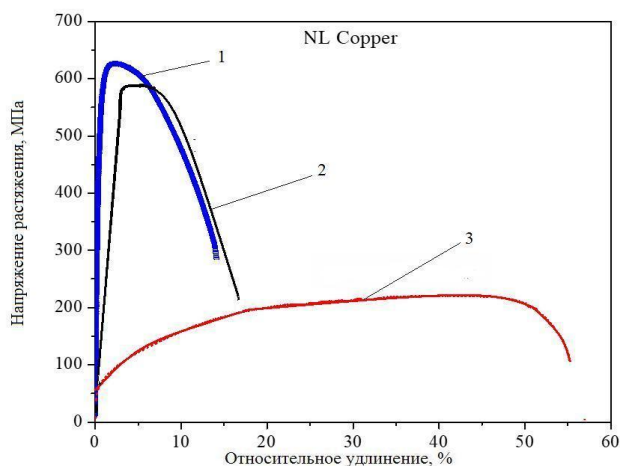


Рисунок 1.- Кривые растяжения образцов наномеди: 1 – без УЗО; 2 - после УЗО (17,5 МПа); 3 – после отжига

Из рисунка видно, что предел прочности образцов наномеди без УЗО несколько выше, чем после УЗО с амплитудой напряжений 17,5 МПа. Относительное удлинение при этом образцов, испытанных растяжением после УЗО, имеет более

высокие значения до 16 %. Кривая 3 на графике характеризует образцы после отжига, т.е. находящиеся в крупнозернистом состоянии. Относительное удлинение отожженных образцов меди превышает 50 %, предел прочности при этом не достигает 250 МПа.

Исследования показали, что предел прочности образцов наноникеля без УЗО несколько выше, чем после обработки ультразвуком. Следует отметить, что уровень прочностных свойств для никеля выше 1200 МПа является высоким результатом. Относительное удлинение при этом образцов, испытанных растяжением после УЗО, имеет более высокие значения, достигая 11 %, в то время как у образцов без УЗО эта величина составляет около 7,5 %.

Микротвердость образцов определяли методом микро-Виккерса на приборе типа HVS-1000Z (TIME Group Inc.). Испытания производили путем вдавливания алмазного индентора пирамидальной формы с испытательным усилием 0,98 Н в поверхность образца. Результаты измерений микротвердости наноструктурных образцов меди и никеля после различных режимов обработки представлены в таблице.

Таблица - Микротвердость образцов наномеди и наноникеля

Обработка образца	Амплитуда УЗО, МПа	HV0.98, МПа
Nano-Cu	-	151,4
Nano-Cu +УЗО	17.5	163,3
Nano-Cu +УЗО	70	153,2
Nano-Cu +УЗО	35	148,0
Nano-Ni	-	437,0
Nano-Ni +УЗО	17.5	492,7
Nano-Ni +УЗО	35	473,0
Nano-Ni +УЗО	70	420,5

Анализ результатов, представленных в таблице показывает, что при малых амплитудах ультразвука наблюдается заметный рост (около 14 %) микротвердости наноструктурных образцов как меди, так и никеля. Дальнейшее увеличение интенсивности ультразвуковой обработки приводит к снижению микротвердости исследованных нанометаллов до уровня образцов без УЗО.

**Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект Т19КИТГ-003).**

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Valiev R. Z., Langdon T. G. Principles of Equal-Channel Angular Pressing as a Processing Tool for Grain Refinement // Progress in Materials Science, Vol. 51, No. 7, 2006, pp. 881-981.
2. Царенко, Ю.В. Ультразвуковая обработка нанометаллов, полученных деформационными методами /Ю.В.Царенко, В.В. Рубаник, В.Ф.Луцко, В.Г. Самолетов, J. T. Wang, Y.Liu //Актуальные проблемы прочности: матер. межд. науч. конф., Витебск, 25-29 мая 2020 г. / под ред. В.В. Рубаника. - Молодечно: Победа, 2020. - С.366-368.
3. Царенко Ю.В., Рубаник В.В., Петрова-Буркина О.А., Wang J.T., Liu Y. Влияние ультразвуковой обработки на структуру металлов, подвергнутых интенсивной пластической деформации //Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы: матер. межд. научной конф., Витебск, 25 -28 мая 2021 г. - Витебск: УО «ВГТУ», 2021. – С.97-99.

## УПРАВЛЕНИЕ АНТИВИБРАЦИОННОЙ ЗАЩИТОЙ НА ПРОИЗВОДСТВЕ

Смирнов В.В.<sup>1</sup>, Сятковский А.И.<sup>2</sup>, Скуратова Т.Б.<sup>2</sup>, Хлопков Е.А.<sup>3,4</sup>,  
Муравьев С.И.<sup>5</sup>, Вьюненко Ю.Н.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Северо-Западный научный центр гигиены и общественного здоровья,  
Санкт-Петербург, Россия, vvsmirnov00042@rambler.ru

<sup>2</sup>ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия, nauka@plastpolymer.com

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия, hlopkovelisey@mail.ru

<sup>4</sup>ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД», Санкт-Петербург, Россия, 6840817@mail.ru

<sup>5</sup>ОАО «НПО ЦКТИ», Санкт-Петербург, Россия, sim-sim53@yandex.ru

В современных технологических процессах не удастся полностью исключить вибрационное воздействие на персонал предприятий. В первую очередь это касается операторов ручных электрических или пневматических машин. Нередко вибрационное воздействие на человека возникает в результате его контакта с обрабатываемыми деталями или заготовками. Такое возможно в кузнечно-прессовом производстве, на заготовительных участках во время вырубке деталей или раскроя материала, при работе со шлифовальным оборудованием, штамповке. Ситуация усугубляется постоянным наращиванием скоростных параметров механизмов и их мощностью.

Индивидуальность технологических операций приводит к существенному различию в частотных характеристиках колебаний оборудования. В качестве примера на рис. 1 показаны октавные спектры вибрации 3-х машин. Разнообразие современных средств индивидуальной защиты (СИЗ) дает возможность организаторам производства при правильном выборе минимизировать негативное воздействие вибраций на здоровье персонала. В таблицах 1 и 2 приведены данные об эффективности различных конструкций рукавиц и перчаток. Эти сведения и методика расчетов, изложенная в [1], позволяют сделать необходимый отбор наилучшего варианта защиты. Следовательно данная процедура уже является первой ступенью управления защитой рабочих от воздействия локальной вибрации.

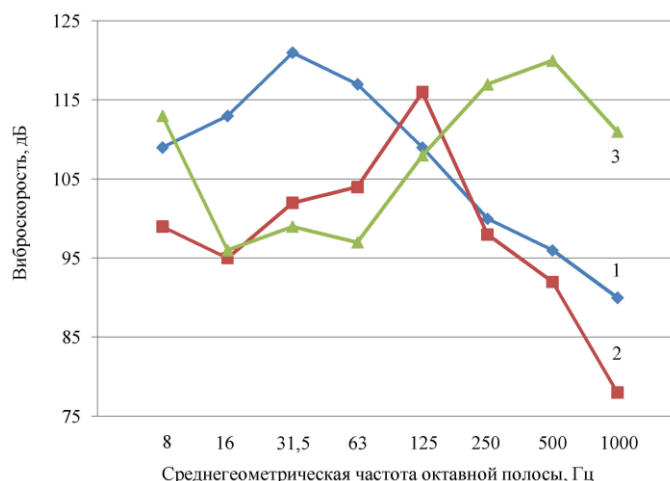


Рисунок 1 – Характеристики вибрации ручного инструмента: 1 – рубильный молоток Р15; 2 – триммер Husqvarna 525; 3 – электрошлифовальная машина ЭШМ 1.1

Анализ эффективности СИЗ, приведенных в таблице 1 и 2, обратил внимание на дополнительные возможности повышения параметров защитных свойств. В работе [2], на примере рукавиц Турбо Онега, было показано, что варьируя толщину упругих элементов в конструкции антивибрационного вкладыша (рис. 2, а) можно получить прирост защитных свойств изделия. Поэтому на данном этапе был продолжен поиск повышения эффективности СИЗ вариацией формы упругих элементов (рис. 2, б),

изменением их физических характеристик, а также силовыми условиями эксплуатации ручного инструмента.

Таблица 1 – Эффективность защитных свойств антивибрационных рукавиц различных конструкций при усилии нажатия 100 Н

Объект	Защитный элемент	Эффективность защитных свойств, дБ в октавных полосах частот, Гц						
		8; 16	31,5	63	125	250	500	1000
ГОСТ 12.4.002-97 Тип 2а	до 8 мм	1,0	2,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Респ. Беларусь	поролон	1,0	2,0	2,0	3,0	5,0	6,0	8,0
Вибротон ИЧП Геворкяна	резин. вставка	1,0	2,0	2,0	4,0	8,0	9,0	9,0
Восток-Сервис, Спецкомплект	трубчатый	1,0	2,0	2,0	4,0	5,0	8,0	10,0
Турбо Онега ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД»	комб.	1,0	2,0	3,0	5,0	8,0	10,0	11,0
Турбо Сибирь ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД»	комб.	1,0	2,0	3,0	4,0	7,0	10,0	12,0
Турбо Классик ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД»	комб.	1,1	2,3	2,8	4,6	6,2	9,3	10,2
Турбо Онега - 21 ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД»	комб.	1,2	2,4	2,9	5,1	7,8	9,6	11,2
Турбо Донбасс ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД»	комб.	1,0	3,0	4,0	6,0	8,0	11,0	12,0

Таблица 2 – Эффективность защитных свойств антивибрационных перчаток различных конструкций при усилии нажатия 100 Н

Объект	Защитный элемент	Эффективность защитных свойств, дБ в октавных полосах частот, Гц						
		8; 16	31,5	63	125	250	500	1000
ГОСТ 12.4.002-97 Тип 2а	До 8 мм	1,0	2,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
X-MARINA S-Gloves	ППЭ	1,0	1,8	2,0	4,0	4,5	5,8	13,6
TEGERA EJENDALS	ППЭ	1,0	2,0	2,0	3,0	5,0	8,0	9,0
Вибрагард Ansell	гелевый	1,2	2,0	2,1	4,0	4,5	7,5	9,1
НТОТ АМИД ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД»	комб.	1,2	2,1	2,3	4,1	5,1	6,8	7,8
НТОТ 3 - 21 ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД»	комб.	1,1	2,1	2,3	4,4	5,3	7,4	9,2
НТОТ 3 ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД»	комб.	1,0	2,0	3,0	5,0	6,0	9,0	10,0
НТОТ Лорд ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД»	комб.	1,0	2,0	3,0	6,0	7,0	8,0	11,0
Вибростат 03 Ампаро	гелевый	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	10,0	12,0

Измерение параметров защитных свойств проводили по методике, изложенной в статье [3], в соответствии с которой были разработаны требования ГОСТ 12.4.002-97 «Средства защиты рук от вибрации: Технические требования и методы испытаний». Для оценки роли формы упругих элементов провели сравнительные испытания антивибрационных вкладышей со стандартными пенополиэтиленовыми (ППЭ) дисками диаметром 15 мм и толщиной 6 мм и полуцилиндрами со стороной квадратного



основания 15 мм (рис. 2, б). Возможности изменения защитных свойств за счет физических параметров оценили заменой ППЭ с закрытой пористостью (плотность 0,029 г/см<sup>3</sup>, модуль Юнга 0,16 МПа) на пенополиуретан (плотность 0,23 г/см<sup>3</sup>, модуль Юнга 0,31 МПа). Влияние силового фактора определяли в сравнительном изучении защитных свойств под нагрузкой 50 Н, 100 Н и 200 Н. Полученные результаты приведены на рис. 3. Анализ полученных кривых показывает, что разница в эффективности защиты в отдельных октавных полосах может достигать ~ 3 дБ (усилие 100 Н, среднегеометрическая частота 1000 Гц). Преимущество антивибрационных вкладышей с упругими элементами в виде полуцилиндров зафиксировано на низких частотах при минимальном силовом воздействии на рукавицу в 50 Н (рис. 3, а). Кроме этого была получена максимальная эффективность данной конструкции в октавной полосе со среднегеометрической частотой 1000 Гц при сжатии рукавицы с усилием 100 Н и 200 Н (рис. 3, б и в).



Рисунок 2 – Схема конструкции антивибрационного элемента рукавиц с упругими элементами в виде: а – дисков диаметром 15 мм и высотой 6 мм, б – полуцилиндров с основанием 15\*15 мм и высотой 7,5 мм

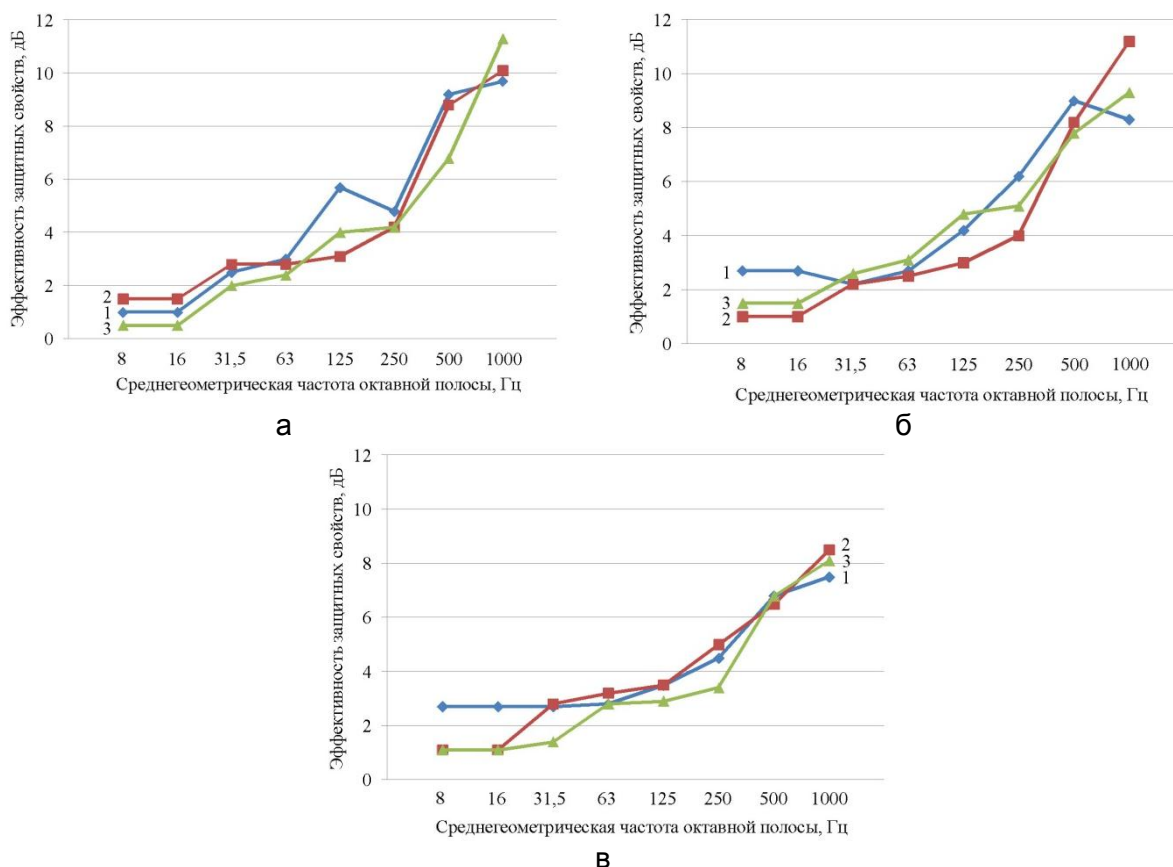


Рисунок 3 – Зависимость показателей эффективности рукавиц с конструкцией антивибрационного элемента из стандартного (1), полуцилиндрического (2), пенополиуретанового (3) материала при силе нажатия: а – 50 Н; б – 100 Н; в – 200 Н

Преимущество вкладышей с пенополиуретановыми упругими элементами отмечено под нагрузкой 100 Н в октавных полосах с характеристическими частотами 31,5 Гц, 63 Гц и 125 Гц. Кроме этого при сжатии антивибрационного вкладыша усилием 50 Н получена максимальная эффективность этого варианта СИЗ в октавной полосе со среднегеометрической частотой 1000 Гц.



Серийно выпускаемые рукавицы обладают наилучшими защитными или близкими к ним свойствами в октавных полосах с характеристическими частотами от 63 Гц до 500 Гц. Однако главным достоинством этого варианта являются максимальные значения эффективности защиты при высоких нагрузках на низких частотах.

Полученные результаты также показали, что эффективность защиты с ростом нагрузки может меняться немонотонно для каждого варианта antivибрационного элемента (рис. 4). У образцов с полумолиндрическими упругими элементами защитные свойства при нагрузке 100 Н могут быть более, чем на 1 дБ превосходить эффективность СИЗ в 2-х других случаях.

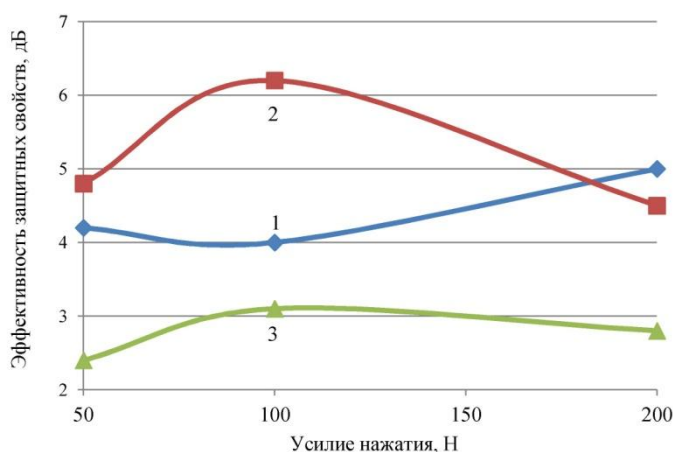


Рисунок 4 – Зависимость показателей эффективности рукавиц с конструкцией antivибрационного элемента из стандартных дисков при частоте 250 Гц (1), полумолиндрических упругих деталей при частоте 250 Гц (2), пенополиуретанового материала при частоте 63 Гц (3)

Приведенные данные сравнительных исследований показали возможность получения заметных преимуществ (до 3 дБ) в уровне защитных свойств за счет формы упругих элементов в конструкции antivибрационных вкладышей. Более жесткие пенополиуретановые диски смогли повысить эффективность конструкции СИЗ на ~1,5 дБ в октавной полосе со среднегеометрической частотой 1000 Гц и усилия сжатия рукавицы 50 Н. Эффект такого же порядка можно получить в отдельных октавных полосах за счет выбора оптимального силового воздействия инструмента с обрабатываемым изделием. Таким образом, имеется 4 направления управления защитными свойствами СИЗ. Три варианта могут реализовываться в конструкции antivибрационных элементов комбинированного типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гигиенические требования к ручным инструментам и организации работ: СанПиН 2.2.2.540-96 от 04.07.1996 г.
2. Хлопков Е.А., Смирнов В.В., Сятковский А.И. Сравнительное исследование эффективности antivибрационных рукавиц и перчаток // Защита от повышенного шума и вибрации: сборник докладов Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, 19-21 марта 2019 г., СПб / Под ред. Н.И. Иванова. – СПб., 2019. – С. 673-679.
3. Бутковская З.М., Смирнов В.В. Основные критерии для гигиенической сертификации средств индивидуальной защиты рук от локальной вибрации // Медицина труда и промышленная экология. – 1999. – № 5. – С. 34-36.

## **ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛОСТЕКЛЯННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ**

**Хапов А.С., Чеканов С.В., Лосенко Д.С., Военнов А.В., Пеклич А.С.**

*Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова,  
Москва, Россия  
[vnii4@vniia.ru](mailto:vnii4@vniia.ru)*

Создание неразъемных соединений из разнородных материалов является сложной технической задачей. Основная трудность при изготовлении конструкций, состоящих из различных материалов, связана с отличием их физических свойств при изменении температуры, в основном, с различием коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР).

В настоящее время существуют несколько способов создания вакуумно-плотного соединения металла со стеклом. Например, при создании электровакуумных приборов используется соединение типа Хаускипера. Суть метода заключается в размягчении стеклянной заготовки за счет соприкосновения с металлической деталью, нагретой с помощью индукционного нагревателя, наплавлении размягченной массы на металлические «ножи» (утонение металлической части), в результате чего и образуется разнородное соединение, в котором металл погружен в стекло. Более популярным типом металлостеклянного соединения является сжатый спай, который используется для изготовления стержневых вакуумных вводов. Проблема создания согласованного соединения стекла с металлом также связана с тем, что предел прочности стекла при растяжении в 15 раз меньше предела прочности на сжатие.

Применяемое в настоящее время соединение типа Хаускипера имеет ряд недостатков, а именно: низкие прочностные характеристики, расстекловывание, образование газовых пузырьков на стыке разнородных материалов соединения или даже цепочки из пузырьков, возможность возникновения электрического пробоя из-за снижения электропрочности на металлических «ножах».

Перспективным методом для соединения разнородных материалов является пайка, с использованием присадочных материалов в виде фольг, порошков или паст. Несомненным преимуществом такой пайки, как способа создания герметичного соединения, является технологичность по сравнению с методом наплавления стекла, т.е. возможность совмещения нескольких операций при создании соединения, в частности совмещение процесса пайки с отжигом, который применяется для снижения остаточных термических напряжений. Использование пластичных припоев позволяет уменьшить термические напряжения в стекле, возникающие при пайке в связи с различием КЛТР материалов.

Актуальность исследования связана с широкими областями применения стекла и его соединений с металлами, например, в нейтронных генераторах для каротажа в нефтегазовой отрасли, в рентгеновских трубках и других электровакуумных приборах и др.

Целью данной работы является создание герметичного металлостеклянного торцевого соединения молибденового сплава ЦМ-2А со стеклом С48-3 методом активной пайки.

В ходе работы проведены два этапа исследования: теоретический и экспериментальный. Теоретическая часть заключалась в расчете прочностных характеристик металлостеклянного соединения методом конечных элементов с помощью программного комплекса (ПК) ANSYS в процессе пайки. Экспериментальная

часть – в создании эффективной оснастки для пайки, подбора оптимального режима пайки для создания металлостеклянного соединения, проверки его герметичности методом масс-спектрометрии, оценки остаточных напряжений в стекле с помощью поляриметра.

В результате впервые получены вакуумно-плотные торцевые металлостеклянные соединения с помощью пайки активным припоем на основе титана.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Любимов М.Л. Спаи металла со стеклом. – 2 изд. – М.: Энергия, 1968. – 280с.
2. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. – М.: Атомиздат, 1968. – 484с.
3. Благородные металлы. Справ. изд./Под ред. Савицкого Е.М. – М.: Металлургия, 1984. 592с.
4. Агеев Н.В. Титан и его сплавы. Металлохимия и новые сплавы. Сборник статей. Вып. VII. – М.: Академия наук СССР, 1962 – 305с.

## **АВТОКОЛЕБАНИЯ В ПОДВЕШЕННОЙ АМОРФНОЙ ЛЕНТЕ СПЛАВА $Ti_2NiCu$ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ТИПА БЕСПОРЯДОК-ПОРЯДОК**

**Морозов Е.В., Коледов В.В., Шавров В.Г.**

*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия  
E-mail: evgvmorozov@gmail.com*

В последние годы огромный интерес вызывает создание и изучение новых функциональных материалов. Много работ посвящено миниатюрным и быстродействующим актюаторам на основе сплавов с термоупругим мартенситным переходом и эффектом памяти формы (ЭПФ), множество работ посвящено изучению эластокалорического эффекта (ЭКЭ) в этих сплавах, который, по существу, является эффектом, обратным ЭПФ и, как предполагается, может быть основой новой технологии твердотельного охлаждения.

Анализ мировой литературы показывает, что исследования аморфных сплавов и аморфно-кристаллических композитов привлекают большое внимание [1-4]. В работе [1] аморфизация металлов приводит к повышению их прочности. В работе [5] говорится об улучшении коррозионной стойкости при аморфизации металлов.

Авторами работы был замечен неожиданный эффект возникновения автоколебаний в свободно подвешенной ленте сплава  $Ti_2NiCu$  под воздействием постоянного электрического тока. При нагрузке до 1.2 МПа и при токе величиной от 0.7 А до 1 А наблюдается эффект возникновения колебаний в аморфной ленте толщиной 40 мкм, шириной 1.5 мм и длиной свыше 25 см. При более высоких значениях силы тока лента начинает отжигаться и переходить в кристаллическую аустенитную фазу сплава  $Ti_2NiCu$ . При значениях тока менее 0.7 А колебания не наблюдались. Если нагрузка превышает 1.2 МПа то колебания не наблюдаются. Также, при проведении аналогичного эксперимента на отожженном образце этого же сплава и тех же геометрических размеров колебания не наблюдаются. Для наглядного подтверждения эффекта были взяты аморфные ленты сплавов Ni - Fe - B, Ni - Fe - Co - Sr - B и  $Co_{67}Fe_4B_{12}Si_{13}Cr_4$ . В этих сплавах также наблюдался эффект колебаний аморфных быстрозакаленных лент при протекании через них постоянного тока.

При изучении эффекта колебаний быстрозакаленных аморфных лент заметно, что имеют место два типа колебаний. Первый тип колебаний — это колебания маятника. Второй тип — это колебания подобно струне, причем колебания второго типа происходят в плоскости ленты.

Механизм возникновения колебаний заключается в следующем. При достижении силы постоянного тока критической величины, при которой появляются осцилляции, сначала появляются колебания первого типа. При некотором ожидании раскачивающаяся лента начинает дрожать (колебания второго типа). При дальнейшем повышении силы тока лента продолжает поддерживать оба типа колебаний, при понижении же силы тока колебания исчезают. Авторами предложена физическая модель, объясняющая эффект, называемая “лавинной” моделью.

Рассмотрим аморфную быстрозакаленную ленту, через которую пропускается электрический ток, разогревающий ленту. В эксперименте было замечено, что лента начинает колебаться только при достижении определенного значения силы тока. При значении тока, протекающего через ленту, достигшей 0,7 А появляются оба типа колебаний ленты. При такой температуре возможно появление нестабильных центров кристаллизации, интенсивное зарождение сферолитов, что может являться причиной появления акустического шума.

Отсутствие же колебаний в быстрозакаленной ленте в кристаллическом состоянии объясняется тем, что при нагревании в данном диапазоне температур, кристаллическая лента, например сплава  $Ti_2NiCu$ , либо не испытывает структурных фазовых переходов, либо энергия уходит на перестройку кристаллической решетки симметрично во всех направлениях.

Описанная модель не только качественно объясняет появление дрожаний именно в аморфной быстрозакаленной ленте, но и объясняет их отсутствие в отожженной ленте. Отсутствие колебаний при большой величине нагрузки можно объяснить недостаточностью вынуждающей силы. Проблемой данной модели является то, что она не объясняет причину колебаний только в плоскости ленты. Также не объясняются причины отсутствия колебаний при горизонтальном закреплении ленты.

***Работа выполнена при поддержке Гранта РФФ № 17-19-01748.***

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Inoue, Acta mater. 48, 1, 279 (2000).
2. Z. Lu et al., J. Iron Steel Res. Int. 23, 1, 37 (2016).
3. L. Zuo et al., J. Alloys Compd. 707, 148 (2017).
4. K. Ziewiec et al., Mater. Sci. Technol. 1 (2019).
5. H. Dai et al., Appl. Sci. 8, 6, 956 (2018).

## **МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ**

**Пантелеев К.В., Жарин А.Л., Тявловский А.К., Тявловский К.Л., Свистун А.И.**

*Белорусский национальный технический университет,  
Минск, Республика Беларусь, nil\_pt@bntu.by*

Задача определения электростатического потенциала полимерных материалов и композитов, а также его пространственного распределения и изменения во времени, в том числе под воздействием внешних факторов, достаточно актуальна, например, для исследования механизмов электризации, релаксационной поляризации, нейтрализации, а также, при наличии корреляционных связей, для оценки однородности заданных электрофизических, физико-механических и др. свойств поверхности полимерных и композиционных материалов [1, 2]. В этой связи актуальной задачей является разработка новых методов и приборов исследования параметров распределения электростатического потенциала поверхности.

В настоящее время для определения электрофизических свойств диэлектрических и проводящих полимеров широко распространены прямые методы, основанные на измерении плотности и знака заряда, скорости его стекания или скорости заряжения поверхности под действием внешних факторов (ГОСТ 25209-82, ASTM D257-14 (2021), DIN 53482-2000 и др.). Данные методы позволяют получить интегральную оценку по относительно большой (порядка нескольких кв. см) площади поверхности, в то время как для большинства приложений интерес представляет определение однородности распределения каких-либо свойств рабочей поверхности.

Наиболее перспективным методом, позволяющим получить пространственное распределение поверхностного потенциала в микро/макромасштабе, является сканирующий зонд Кельвина (СЗК) [3, 4]. СЗК основан на бесконтактных измерениях контактной разности потенциалов (КРП) между измеряемой поверхностью и эталонным (зондовым) образцом с помощью динамического конденсатора (метод Кельвина–Зисмана) [5].

В методе Кельвина–Зисмана измерительная процедура заключается в компенсации КРП. Условием полной компенсации является равенство нулю электрического сигнала в измерительной цепи, что достигается при численном равенстве КРП или электрического потенциала (заряда) поверхности и выходного напряжения источника компенсации, таким образом формируется условие нулевого поля. При выполнении данного условия, сигнал во время вибрации не генерируется и напряжение смещения регистрируется с помощью внешнего регистрирующего устройства. Как правило, в современных измерителях по методу Кельвина–Зисмана измерительный процесс автоматически регулируется с помощью цепи фазовой компенсации измеряемой величины, также включающей интегрирующее звено для получения требуемой точности (порядка нескольких милливольт) [6].

В настоящее время, метод КРП и, в частности СЗК, используется в основном для исследования состояния поверхности металлов (коррозионной стойкости, механических напряжений и повреждений и др. [7, 8]) и контроля ряда характеристик полупроводников (изгиб зон, диффузионная длина, удельное поверхностное сопротивление и т.п. [9]) по параметрам пространственного распределения работы выхода электрона поверхности.

Методы КРП применимы и для исследования диэлектриков [10]. В этом случае контролируемым параметром будет являться собственный и/или приобретенный в результате внешнего воздействия поверхностный электростатический потенциал диэлектрика. Однако для исследования полимерных материал этот метод применяется крайне редко. Проблема заключается в том, что в случае металлов и полупроводников КРП изменяется в диапазоне  $\pm 1$  вольт, а на поверхности диэлектриков возможно появление электростатических потенциалов в диапазоне десятков и даже сотен вольт.

Нами был предложен новый метод измерения КРП, так называемым не компенсационным методом. Реализуется данный метод, путем определения параметров компенсационной зависимости измерительного сигнала зонда Кельвина по амплитудам переменного сигнала ( $A1$  и  $A2$ ), полученным по двум ( $B1$  и  $B2$ ) или более предустановленным напряжениям компенсации (рисунок 1, а). Последующая аппроксимация компенсационной зависимости позволяет определить значение КРП ( $U_{CPD}$ ) без достижения полной компенсации.

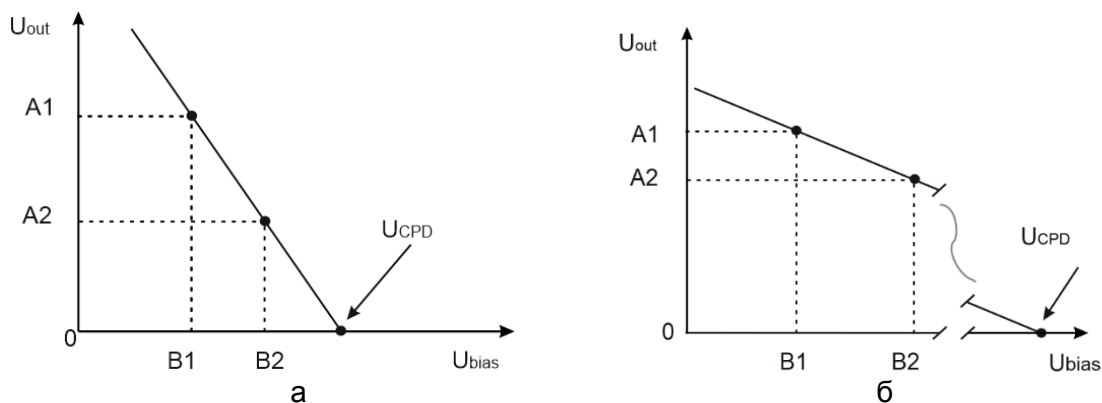


Рисунок 1 – Компенсационная зависимость измерительного сигнала в базовом режиме (а) и в режиме измерения высоковольтной КРП цифровым зондом Кельвина:

$A1$  и  $A2$  – амплитуды переменных сигналов при соответствующих предустановленных компенсационных напряжениях  $B1$  и  $B2$  [11]

Не компенсационный метод реализован в цифровом (микропроцессорном) зонде Кельвина. Схема цифрового зонда (рисунок 2) построена на основе высокопроизводительного сигнального микроконтроллера, который с помощью соответствующих драйверов вырабатывает заданные напряжения компенсации, генерирует и синхронизирует колебания зонда со считыванием измерительного сигнала. Измерительные данные обрабатываются в режиме реального времени средствами цифровой обработки сигнала микроконтроллера.

В сравнении с компенсационным зондом, в цифровом зонде не требуется применение фазовой следящей системы для определения нулевого уровня сигнала и, соответственно, отсутствует следящая цепь. Это позволило улучшить точностные характеристики ( $0,1-1$  милливольт) за счет исключения области неопределенности, связанную с принципиальной невозможностью определения околонулевых токов, когда соотношение сигнал–шум становится меньше единицы. Также удалось повысить производительность (время одного измерения в  $20-50$  раз меньше, чем в традиционных зондах). Например, при сканировании поверхности диаметром  $200$  мм с шагом  $0,5$  мм компенсационным методом требуется более  $10$  часов, тогда как разработанный метод позволяет выполнить такую операция за  $\sim 2$  часа. Кроме того, определение параметров компенсационной зависимости измерительного сигнала зонда без достижения полной компенсации позволяет вычислить точку компенсации для случая высоковольтной КРП, что позволяет использовать данный метод в широком диапазоне возможных потенциалов поверхности диэлектрика (рисунок 1, б) [11]. При этом предустановленные потенциалы компенсации не будут превышать  $\pm 10$  В. Однако, это требует соответствующего перепрограммирования цифрового зонда Кельвина.

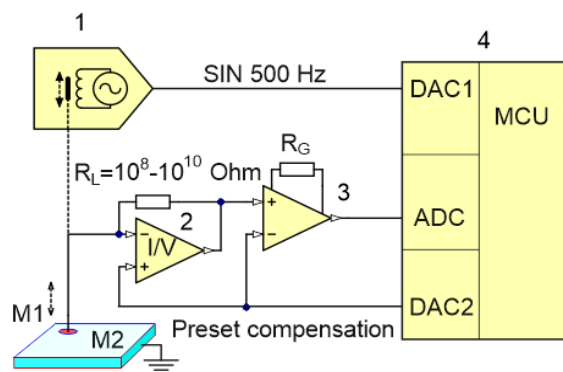


Рисунок 2 – Базовая структурная схема цифрового зонда Кельвина:  
 M1 и M2 – эталонная (зондовая) и измеряемая поверхности; 1 – пьезоэлектрический вибратор;  
 2 – преобразователь ток–напряжение; 3 – инструментальный усилитель;  
 4 – управляющий микропроцессор [11]

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thiago A. L. Burgo, Bruno C. Batista, and Fernando Galembeck. Electricity on Rubber Surfaces: A New Energy Conversion Effect. ACS Omega, vol. 2 no. 12, 2017, pp. 8940–8947. doi: 10.1021/acsomega.7b01010.
2. Galembeck F., Burgo T. Chemical Electrostatics: New Ideas on Electrostatic Charging: Mechanisms and Consequences, 1st ed. 2017.
3. Pantsialeyeu K., Zharin A., Kierczynski K. Charge sensitive techniques in control of the homogeneity of optical metallic surfaces. Przegląd Elektrotechniczny, 2016, r. 92, no 8, pp. 190–193.
4. Subrahmanyam A., Kumar S. The Kelvin Probe for Surface Engineering: Fundamentals and Design. – USA, CRC Press 2, 2010, 200 p.
5. Zisman W. A. A new method of measuring contact potential differences in metals. Review of Scientific Instruments, 1932, no 3, pp. 367–370.
6. Пантелеев К.В., Микитевич В.А., Жарин А.Л. Построение измерителей контактной разности потенциалов. Приборы и методы измерений. 2016; 7(1): 7-15.
7. Ivanov V., Pavlenko I., Liaposhchenko O., Machado J., Edl M. (Eds.). Advances in Design, Simulation and Manufacturing III. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, 2020. doi:10.1007/978-3-030-50491-5.
8. Гончаренко В.И., Олешко В.С. Метод контактной разности потенциалов в оценке энергетического состояния поверхности металлических деталей авиационной техники. М.: МАИ, 2019. – 160 с.
9. Pilipenko V., Solodukha V., Zharin A., Gusev O., Vorobey R., Pantsialeyeu K., Tyavlovsky A., Tyavlovsky K., Bondariev V. Influence of rapid thermal treatment of initial silicon wafers on the electrophysical properties of silicon dioxide obtained by pyrogenous oxidation. High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Techonology Plasma Processes, 2019, vol. 23, iss. 3, pp. 283–290.
10. Pantsialeyeu K., Zharin A., Gusev O., Vorobey R., Tyavlovsky A., Tyavlovsky K., Svistun A. Digital contact potential probe in studying the deformation of dielectric materials. Informatics, Control, Measurement in Economy and Environmental Protection, 2020, vol. 4, no 10, pp.
11. Пантелеев К. В. Методы и средства измерения контактной разности потенциалов на основе анализа компенсационной зависимости зонда Кельвина: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.11.01, Минск, 2016, 23 с.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОМ

Пантелеев К.В., Микитевич В.А., Жарин А.Л., Воробей Р.И., Гусев О.К.

*Белорусский национальный технический университет,  
Минск, Республика Беларусь, nil\_pt@bntu.by*

Пространственное распределение поверхностного потенциала диэлектриков позволяют получить просвечивающий электронный микроскоп, атомно-силовой микроскоп в режиме зонда Кельвина или электростатической силовой микроскопии. Особенность данных методов заключается в анализе относительно малого участка поверхности, в то время как для технических приложений интерес представляет вся рабочая поверхность. С этой точки зрения, наиболее удобен метод контактной разности потенциалов (КРП), обеспечивающий анализ поверхности в микро/макромасштабе [1].

В случае полимерных материалов, поверхностный электростатический потенциал и его пространственное распределение могут значительно изменяться в зависимости от широкого ряда факторов (природы материала, условий окружающей среды, внешнего воздействия и т.п.) [2], поэтому при исследовании полимеров методы КРП характеризуются низкой воспроизводимостью. Высокая воспроизводимость может быть достигнута при исследовании процессов электризации и релаксации в реальных условиях, т.е. при внешнем воздействии (трение и контакт, оптическое облучение, воздействие электростатическим полем (коронный разряд) и т.д.).

На рисунке 1 приведена установка СКАН-2013, разработанная и изготовленная в БНТУ по заказу ОАО «ИНТЕГРАЛ» для неразрушающего бесконтактного контроля полупроводниковых пластин по параметрам пространственного распределения работы выхода электрона поверхности [3]. Установка оснащена цифровым зондом Кельвина, что позволяет, при соответствующем перепрограммировании, перевести установку в режим измерения высоковольтной КРП, т.е. для исследования параметров пространственного распределения собственного и/или приобретенного в результате внешнего воздействия поверхностного электростатического потенциала диэлектрика.

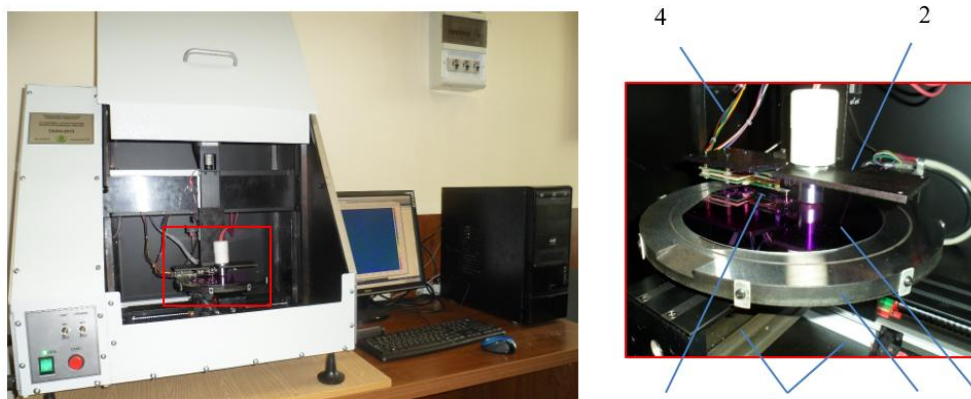


Рисунок 1 – Установка СКАН-2013, реализующая сканирующий зонд Кельвина:  
1 – измеритель КРП; 2 – консоль для источников дополнительного воздействия;  
3 – приводы сканирования [x, y]; 4 – привод подвода зонда [z]; 5 – столик с образцом

Основные технические характеристики СКАН-2013 [4]:

1. Основной контролируемый параметр – работа выхода электрона (собственный и/или приобретенный электростатический потенциал) поверхности.
2. Диаметр поверхности контролируемых образцов: 10–200 мм.
3. Диапазон контроля электрического потенциала поверхности структуры кремний диэлектрик в базовом режиме:  $\pm (5 \dots 5000)$  мВ.

4. Динамическая погрешность измерения: не более 1 мВ.

5. Диапазон толщины диэлектрического слоя контролируемых структур: 5 – 20 000 нм («тонкий» диэлектрик), более 20 000 нм («толстый» диэлектрик).

6. Пространственное разрешение при контроле пространственных неоднородностей распределения потенциала поверхности: не хуже 0,5 мм.

В качестве образцов для исследований (таблица 1) использованы композиты на основе полиамида ПА6, наполненного углеродным наноматериалом (УНМ) и наночастицами диоксида кремния марки Т80 (средний диаметр 25 нм). Образцы получены в Гродненском филиале «НИЦПР» ГНУ «ИТМО НАН Беларуси» (г. Гродно).

Таблица 1 – Условное обозначение и компонентный состав образцов

Обозначение	Компонентный состав
A1	ПА6 (98,9 мас. %) + УНМ (1 мас. %) + SiO <sub>2</sub> (0,1 мас. %)
A2	ПА6 (94,5 мас. %) + УНМ (5 мас. %) + SiO <sub>2</sub> (0,5 мас. %)
A3	ПА6 (89 мас. %) + УНМ (10 мас. %) + SiO <sub>2</sub> (1 мас. %)
A4	ПА6 (99 мас. %) + УНМ (1 мас. %)
A5	ПА6 (95 мас. %) + УНМ (5 мас. %)
A6	ПА6 (90 мас. %) + УНМ (10 мас. %)

Методика исследований заключалась в определении пространственного распределения электростатического потенциала до и после воздействия на поверхность образца ультрафиолетовым (УФ) излучением в течение одного часа. В качестве УФ-источника использована интерьерная лампа «Omnilux UV Tube 18W», диапазоном длин волн от 240 до 400 нм. Результаты исследований приведены на рисунках 2 и 3.

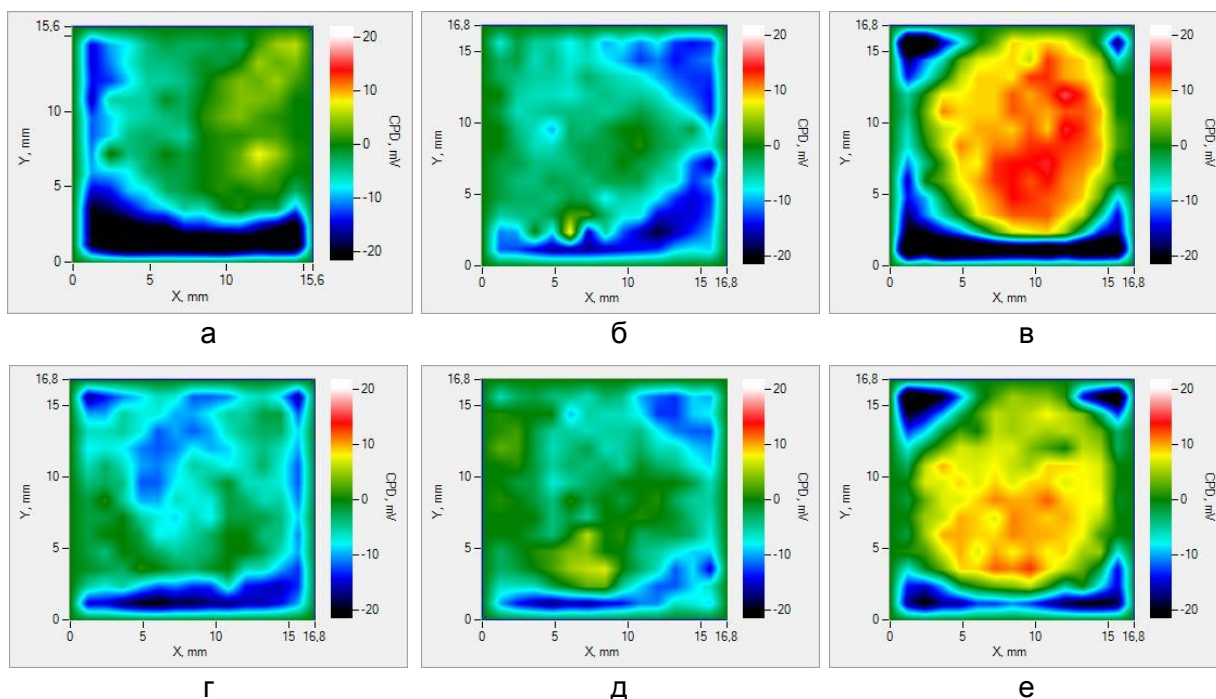


Рисунок 2 – Карты распределения электростатического потенциала: а, г – образец A1, до и после УФ, соответственно; б, д – образец A2, до и после УФ, соответственно; в, е – образец A3, до и после УФ, соответственно

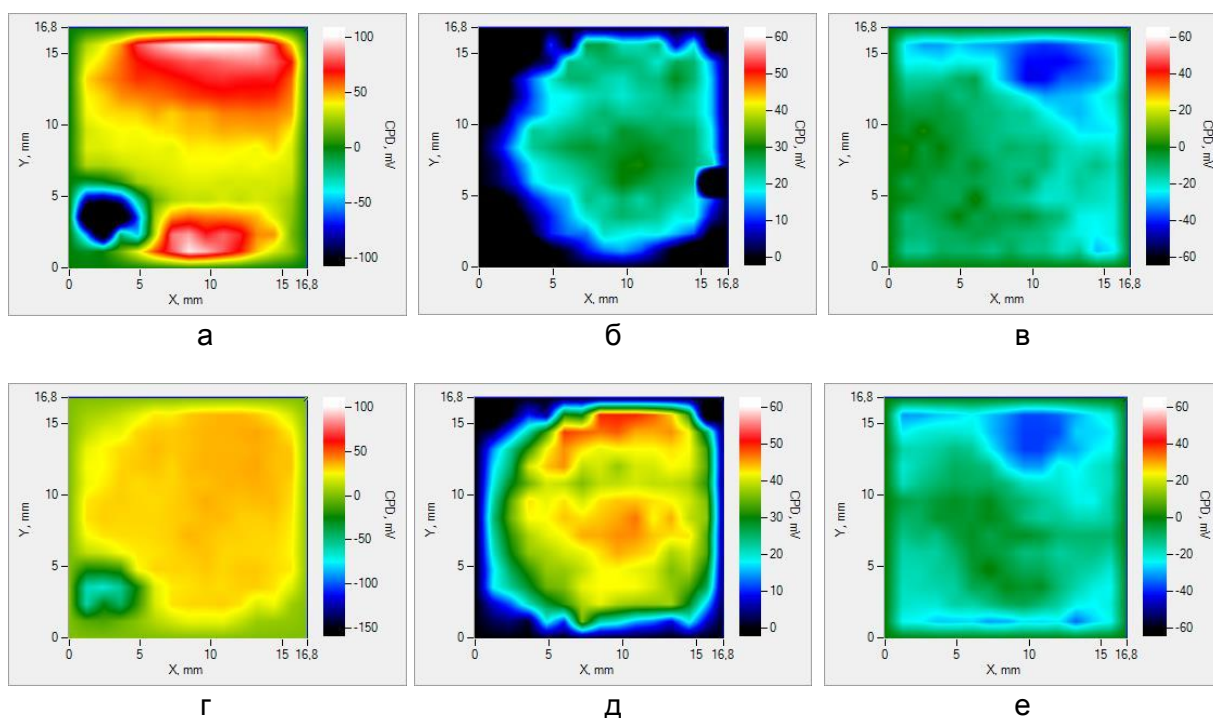


Рисунок 3 – Карты распределения электростатического потенциала:  
 а, г – образец А4, до и после УФ, соответственно; б, д – образец А5, до и после УФ,  
 соответственно; в, е – образец А6, до и после УФ, соответственно

Воздействие УФ приводит к перераспределению поверхностного потенциала и, в общем случае, к снижению его интегрального относительного значения. При этом полимерные композиты с гибридным наполнителем (образцы А1–А3) характеризуются более однородным распределением потенциала и в более узком диапазоне относительных значений. Предполагалось, что наночастицы диоксида кремния будут способствовать ограничению агрегации УНМ и формированию более совершенного проводящего кластера в объеме, что подтверждается полученными результатами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pantsialeyeu K., Zharin, A., Mikitsevich, V. and Gusev O. Semiconductor wafers testing based on electron work function of surface. Euroasian Journal of Semiconductors Science and Engineering, 2020, vol. 2, iss. 5, article 2, pp. 11–15.
2. Pantsialeyeu K., Zharin A., Gusev O., Vorobey R., Tyavlovsky A., Tyavlovsky K., Svistun A. Digital contact potential probe in studying the deformation of dielectric materials. Informatics, Control, Measurement in Economy and Environmental Protection, 2020, vol. 4, no 10, pp.
3. Pilipenko V., Solodukha V., Zharin A., Gusev O., Vorobey R., Pantsialeyeu K., Tyavlovsky A., Tyavlovsky K., Bondariev V. Influence of rapid thermal treatment of initial silicon wafers on the electrophysical properties of silicon dioxide obtained by pyrogenous oxidation. High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes, 2019, vol. 23, iss. 3, pp. 283–290.
4. Pantsialeyeu K., Zharin, A., Mikitsevich, V. and Gusev O. Semiconductor wafers testing based on electron work function of surface. Euroasian Journal of Semiconductors Science and Engineering, 2020, vol. 2, iss. 5, article 2, pp. 11–15.

## ФАКТОР ВРЕМЕНИ В РАБОТЕ СПИРАЛЬНЫХ ПРИВОДОВ ИЗ СПЛАВА CuZn18Al7

Затульский Г.З., Вьюненко Ю.Н.\*, Носковец А.А.\*\*

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАНУ, Киев, Украина

\*ООО «Оптимикст Лтд», Санкт-Петербург, Россия

\*\* ООО «Энерго технология», Санкт-Петербург, Россия

Проектирование механизмов, действующих на эффект памяти формы (ЭПФ) ставит перед конструкторами задачу определения срока службы создаваемого изделия. Однако время рабочего состояния конструкции зависит от многих факторов. В первую очередь это уровень механических нагрузок, воздействующих на устройство во время его эксплуатации. Существенную роль в этом вопросе могут играть температурные поля и их эволюция, агрессивность среды, в которой будет функционировать изделие, стабильность физических свойств материала из которого оно изготовлено. Этот фактор очень важен для конструкций, действующих в условиях реализации ЭПФ. Приводы в форме спирали из материалов данного класса [1] могут оказаться перспективными в разработке новых механизмов.

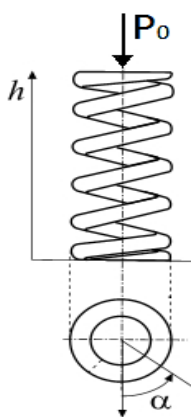


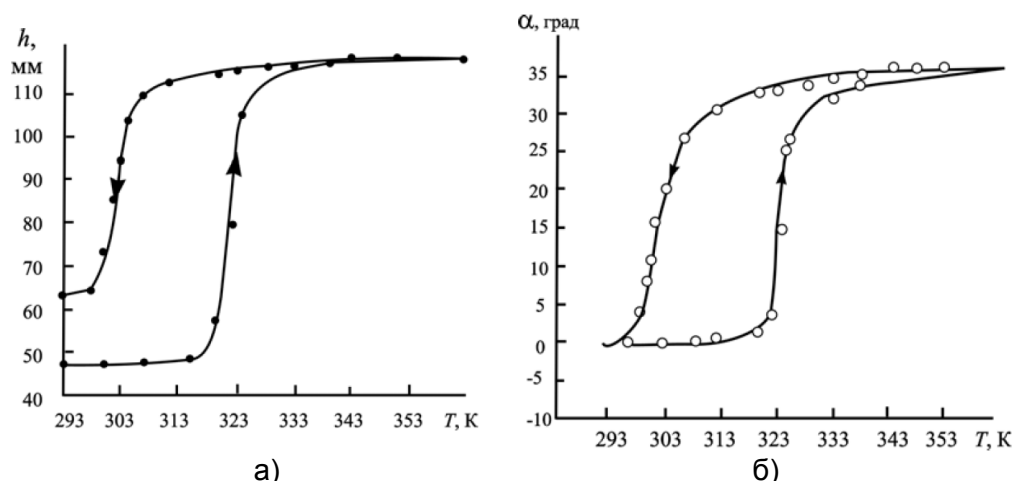
Рисунок 1 – Спираль из сплава CuZnAl

Для изучения влияния времени на работоспособность конструкций из сплава CuZn18Al7 вес.% использовали проволоку диаметром 4 мм. Внешний диаметр спирального цилиндра равен 20 мм (рис.1). Высота образцов при условии плотного прилегания витков друг к другу была от 42 до 50мм. Скорость нагрева варьировали от 1К/мин до 10К/мин. Охлаждение проводили с изменением температуры от 0,1К/мин до 10 К/мин. Минимальная температура в эксперименте была ~ 293К, а максимальная ~ 400К. При минимальной температуре сплав гарантированно находится в мартенситном состоянии, а при максимальной – в аустенитном. В эксперименте вели наблюдение за температурными зависимостями расстояния между основаниями спирали  $h$  и угла поворота верхнего витка относительно нижнего  $\alpha$ . Испытание образцов проводили

в свободном состоянии и в присутствии сжимающей механической нагрузки, препятствующей росту  $h$  в условиях реализации ЭПФ.

На рис.2 приведены температурные зависимости  $h$  и  $\alpha$  спирали в исходном состоянии. Этот эксперимент проводили в отсутствии внешнего силового воздействия на образец. Деформационные процессы во время нагрева интенсивно развивались в интервале температур от 318К до 328К. Изменение расстояния между верхним и нижним витками и их относительное вращение проходили одновременно. Зависимость  $h$  и  $\alpha$  от температуры была монотонной. При охлаждении деформационные процессы наблюдали от 308К до 298К. При этом величина  $h$  не вернулась к начальному значению 47мм. Между витками появились просветы. Высота спирали при комнатной температуре стала равной 64мм.





а) б)  
Рисунок 2 - Петли температурных зависимостей  $h$  (а) и  $\alpha$  (б)

Для определения силовых возможностей спирального привода было проведено термоциклирование шести образцов под нагрузкой от 30Н до 50Н. Испытание выдержали два образца, которые находились под силовым воздействием 30Н и 45Н. Четыре образца под нагрузкой от 35Н и 50Н разрушились на стадии роста  $h$  во время нагрева.

Определение приемлемого силового воздействия на спиральный привод при многократном срабатывании было сделано по итогам серии опытов. После первого нагрева в свободном состоянии образец нагружали в низкотемпературном состоянии с силой  $P_0$ . Во время нагрева спираль поднимала груз. Охлаждение под нагрузкой приводило спираль в близкое к исходному состоянию. Уменьшается просвет между витками. Следующий термоцикл проводили в свободном состоянии. Вновь в мартенситном состоянии нагружали образец гирей, которая сжимала спираль с силой  $P_1$  ( $P_1 > P_0$ ). Таким образом, были проведены четыре цикла под нагрузкой (рис.3).

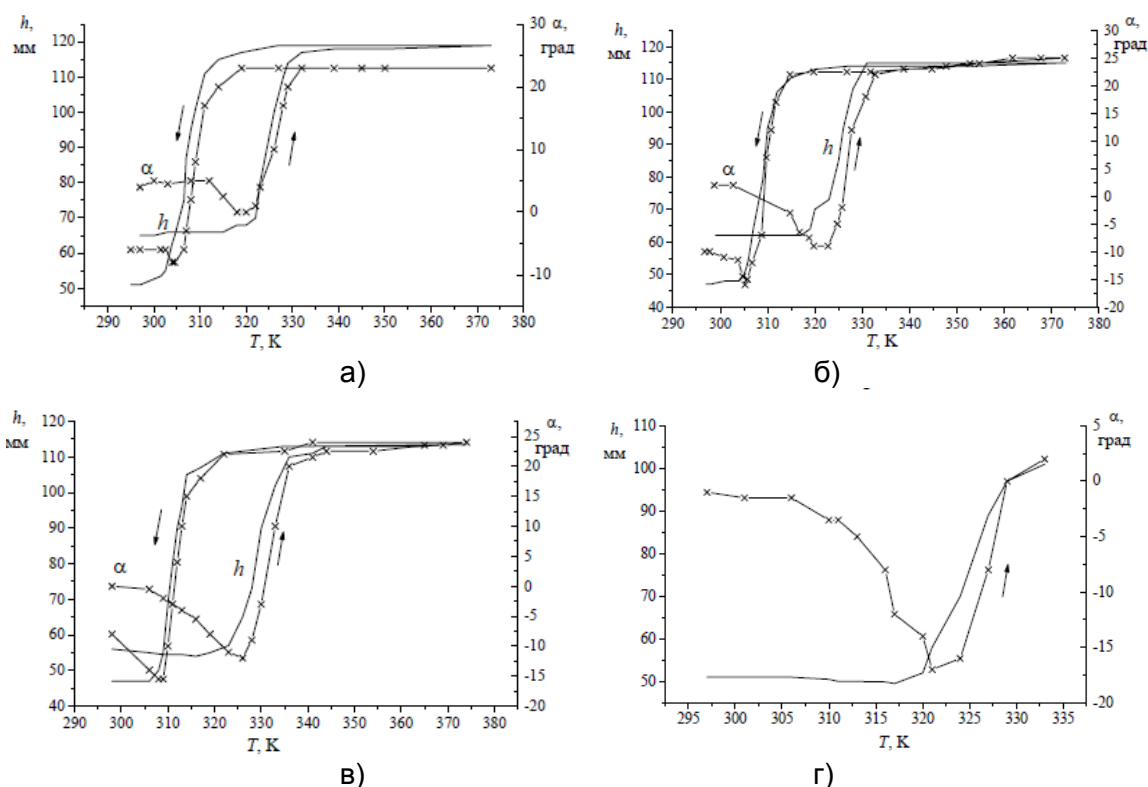


Рисунок 3 - Поведение спирали в условиях действия сжимающих усилий 8,0 (а), 15,4 (б), 23,8 (в), 29,4 Н (г)

С ростом силового воздействия уменьшается величина  $h$  в высокотемпературном состоянии. Нарастает угол поворота в отрицательном направлении (по часовой стрелке). Под нагрузкой в 15,4Н после охлаждения просвет между витками исчезает. Силовые воздействия на спираль в 29,4Н привело к ее разрушению во время развития ЭПФ. Поэтому для изучения стабильности формоизменения в течение длительного времени термоциклирование образца проводили под нагрузкой 10Н. Высота  $h$  у выбранного образца равна 45мм. Серию опытов начали в 1999 г. Частоту термоциклирования варьировали от 12 циклов в день до 1 цикла в год. За 22 года спиральный привод сработал 1120 раз. На рис. 4 приведены графики изменения  $h$  и  $\alpha$  в 1109 (2017г.) и 1120 (2021г.) термоциклах. Полученные температурные зависимости близки.

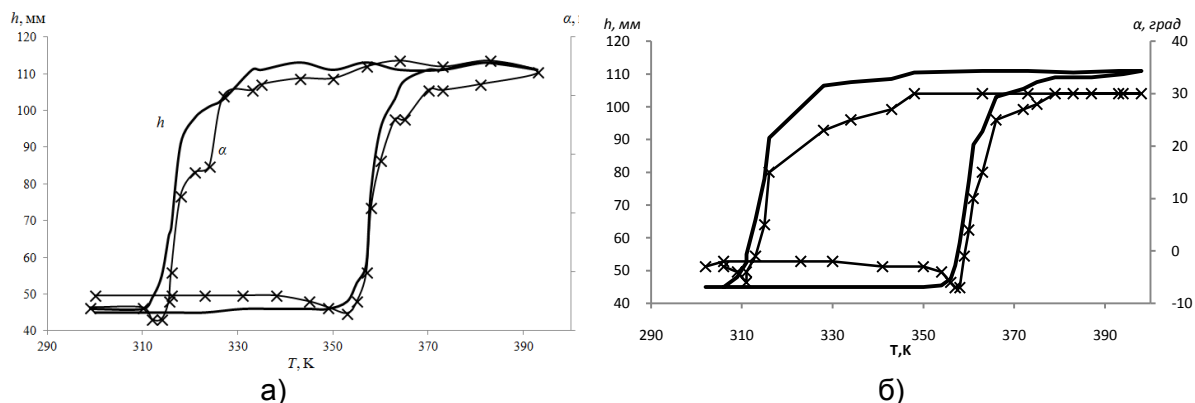


Рисунок 4 - Деформационные процессы и во время 1109 нагрева (а) и 1120 нагрева (б)

Таким образом спиральные приводы из сплава CuZn18Al7 вес.% могут работать при ограниченных силовых нагрузках более 20 лет. При этом геометрические параметры формоизменения стабильны.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Журбенко П.Н., Затульский Г.З., Носковец А.А., Вьюненко Ю.Н. Особенности деформационного поведения спиралей из сплава CuZn18Al7 в процессе развития эффекта памяти формы // Сб. материалов XXI Петербургских Чтений по проблемам прочности (15-17 апреля 2014 г., Санкт-Петербург), 2014.– С.152-154.

## СПОСОБ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ НА ПРОВОЛОЧНЫЙ ОБРАЗЕЦ НИКЕЛИДА ТИТАНА

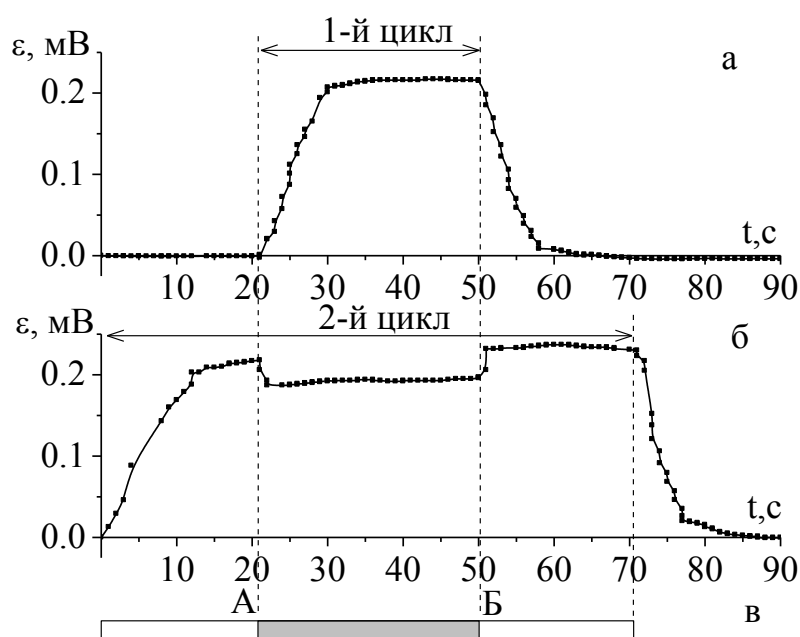
Петрова-Буркина О.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл.

*Институт технической акустики НАН Беларуси,  
Витебск, Беларусь, ita@vitebsk.by*

Исследовано поведение термокинетической ЭДС при обратном фазовом переходе в сплаве Ti-50ат.%Ni. Ранее установлено, что перемещение зоны нагрева в проволочных образцах сплава Ti-50ат.%Ni вызывает возникновение в них постоянной по величине и знаку термокинетической ЭДС, что обусловлено протеканием термоупругих фазовых превращений в зоне нагрева и возникновением контактной разности потенциалов между участками TiNi материала в разных фазовых состояниях. Изменение направления перемещения зоны нагрева меняет полярность термокинетической ЭДС [1, 2]. Термокинетическая ЭДС возникает при достижении температуры начала обратного фазового превращения и достигает максимума при температуре окончания этого превращения. Величина термокинетической ЭДС зависит от температуры в зоне нагрева, термообработки, количества теплосмен, наличия оксидного слоя и предварительной деформация [2-5].

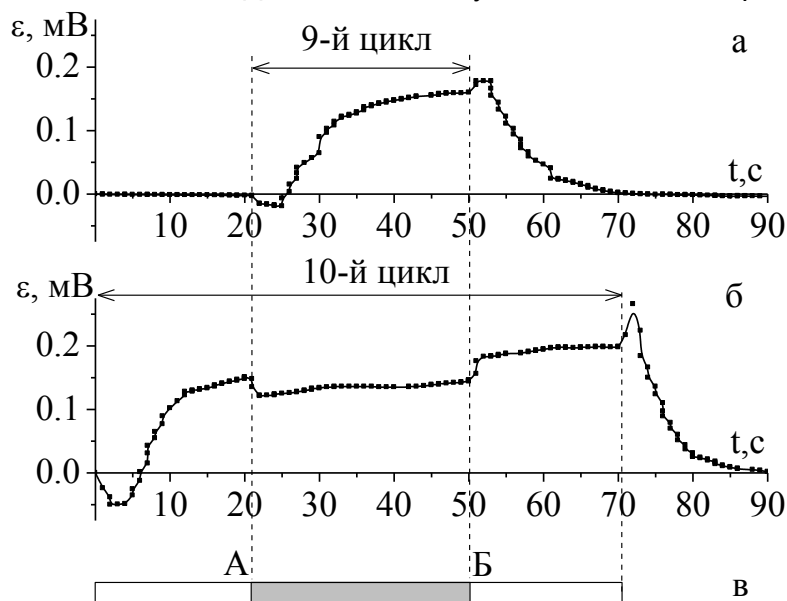
Используя перечисленные методы воздействия, можно целенаправленно изменять величину термокинетической ЭДС на определенных участках TiNi проволоки и таким образом осуществлять запись информации на TiNi проволоку, например, используя термоциклирование образца в интервале температур полного и неполного мартенситного превращения или деформирование.

Например, на рисунке 1 представлены графики для 1-ого и 2-ого циклов измерений, на котором задана область АБ с меньшим значением термокинетической ЭДС (рисунок 1, б). Термоциклирование образца проводили следующим образом: в 1-ом термоцикле нагреву подвергался участок АБ длиной  $\approx 10$  см (рисунок 1, а, в), что привело в последующем термоцикле к падению величины термокинетической ЭДС на этом участке до 0,19 мВ.



а – 1-ый термоцикл; б – 2-ой термоцикл; в – схематичное изображение образца  
Рисунок 1 - Распределение термокинетической ЭДС для образца Ti-50ат.%Ni

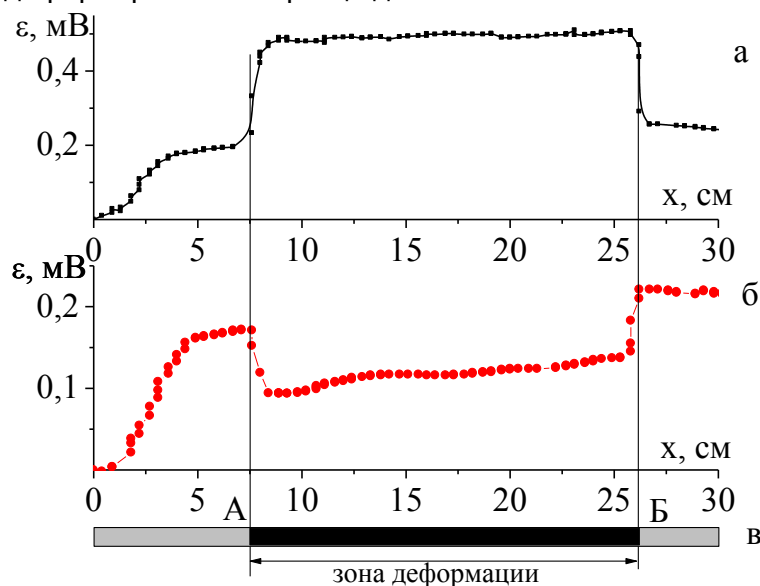
Чередую, таким образом, зоны нагрева, можно задавать область с меньшим значением термокинетической ЭДС и для последующих циклов измерений (рисунок 2).



а – 9-ый термоцикл; б – 10-ый термоцикл; в - схематичное изображение образца  
Рисунок 2 - Распределение термокинетической ЭДС для образца Ti-50ат.%Ni

Описанный выше способ показывает возможность задания величины термокинетической ЭДС в пределах  $0 \div 0,22$  мВ и ограничен количеством теплосмен, т.к. термоциклирование в интервале температур полного мартенситного превращения приводит к стабилизации термокинетической ЭДС, а в интервале неполного - к ее вырождению [1,2].

Деформация участков образца Ti-50ат.%Ni на различную величину также приводит к изменению термокинетической ЭДС. При данном способе воздействия можно получить на заданном участке термокинетическую ЭДС от 0,22 до 0,6 мВ в 1-ом цикле измерений. Во 2-ом термоцикле значение термокинетической будет падать и составлять от 0,1 до 0,22 мВ. Восстановление термокинетической ЭДС до 0,22 мВ происходит при деформировании образца до 2%.



а – 1-ый цикл; б – 2-ой цикл; в – схематичное изображение образца  
Рисунок 3 - Изменение термокинетической ЭДС от местоположения области нагрева образца Ti-50ат.%Ni (в зоне деформации  $\epsilon \approx 15\%$ )



Например, на рисунке 3, б представлен график, на котором задана область АБ  $\approx$  18,5 см со значением термокинетической ЭДС 0,49 мВ в 1-ом термоцикле и 0,1 мВ во 2-ом термоцикле. Указанный участок образца был деформирован на 15 %.

Таким образом, комбинируя различные способы воздействия можно задавать участки в проволоке Ti-50at.%Ni, генерирующие термокинетическую ЭДС в интервале от 0 до 0,6 мВ. Длина информационных участков соответствует размеру области воздействия. Предлагаемое техническое решение может быть использовано как способ записи информации в виде термогальванического носителя [6]. Для возврата изделия в исходное состояние, т.е. стирания информации, достаточно нагреть необходимую область изделия выше 240 °С.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rubanik, V.V. Peculiarities of thermoelectric force behaviour in nikelide titane upon non-stationary heating / V.V. Rubanik, V.V. Rubanik Jr., O.A. Petrova-Burkina // Materials Science Forum. – Switzerland: Trans Tech Publications, 2013. - V. 738-739. – P. 292-296.
2. Рубаник, В.В. Термокинетическая ЭДС в никелиде титана / В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл., О.А. Петрова-Буркина // Материалы, технологии, инструменты. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2012. – Т.17, №1. – С. 25-27.
3. Петрова-Буркина, О.А. Изменение термокинетической ЭДС и электросопротивления в TiNi сплавах при термоупругих фазовых превращениях / О.А. Петрова-Буркина, В.В. Рубаник мл., В.В. Рубаник // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. научных трудов в 3 кн. / ФТИ НАН Беларуси; ред.: В.Г. Залесский (гл. ред.) [и др.] - Минск, 2020. - Кн. 1: Материаловедение. – С. 95-103.
4. Петрова-Буркина, О.А. Использование термокинетической ЭДС и электросопротивления для контроля качества протяженных изделий из сплава с памятью формы / О.А. Петрова-Буркина, В.В. Рубаник мл., В.В. Рубаник // Письма о материалах. – Уфа, 2020. - Т. 10, №2. - С. 422-426.
5. Петрова-Буркина, О.А. Влияние термообработки на величину термокинетической ЭДС при обратном фазовом переходе в никелиде титана/ О.А. Петрова-Буркина, В.В. Рубаник мл., В.В. Рубаник, Т.В. Гамзелева // Весці НАН Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – Минск, 2020. – Т. 65, № 4. – С. 413-421.
6. Method for recording analog and digital information onto thermogalvanic carrier: pat. 2 239 241 C2 Russian Federation, Int. Cl. G 11 B 9/00 / A.M. Gorovoj, M.A. Portnov; date of publication: 27.10.04.

## ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ ЭДС В МОНОКРИСТАЛЛЕ CuAlNi

Петрова-Буркина О.А.<sup>1</sup>, Рубаник В.В.<sup>1</sup>, Рубаник В.В. мл.<sup>1</sup>,  
Пульнев С.А.<sup>2</sup>, Николаев В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь,  
ita@vitebsk.by

<sup>2</sup>ФТИ им А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

Явление термокинетической ЭДС – это явление возникновения термоЭДС при нестационарном нагревании однородного металлического участка разомкнутой электрической цепи, вызванной движением границы раздела фаз в материале. Обязательным условием возникновения такого рода термоЭДС является реализация фазового превращения в локальной зоне температурного воздействия. Впервые это явление было обнаружено в результате инициирования аллотропных фазовых превращений в железе при температуре 700-800°C [1]. Также установлена возможность наведения термокинетической ЭДС в протяженных проволочных образцах никелида титана при реализации в них термоупругих фазовых превращений. Причем инициирование таких превращений возможно как при перемещении участка нагрева по проводнику [2], так и при перемещении локального участка охлаждения с постоянной скоростью [3].

В работе показана возможность наведения термокинетической ЭДС в монокристалле CuAlNi, с инверсией знака при изменении направления движения зоны нагрева (рисунок 1). Для исследований использовали стержневой образец CuAlNi диаметром 2.5 мм и длиной 200 мм, полученный в ФТИ им А.Ф. Иоффе РАН. Характеристические температуры, определенные методами дифференциальной сканирующей калориметрии, составили:  $M_n = 99$  °C,  $M_k = 77$  °C,  $A_n = 99$  °C,  $A_k = 119$  °C. В процессе измерений скорость перемещения области нагрева поддерживали 0.3 см/с, максимальная температура стержневого образца в зоне нагрева составляла 150 °C, что выше температуры окончания обратного фазового перехода в изучаемом материале из мартенсита в аустенит ( $A_k$ ). Полученные значения термокинетической ЭДС достигали 0.08 мВ.

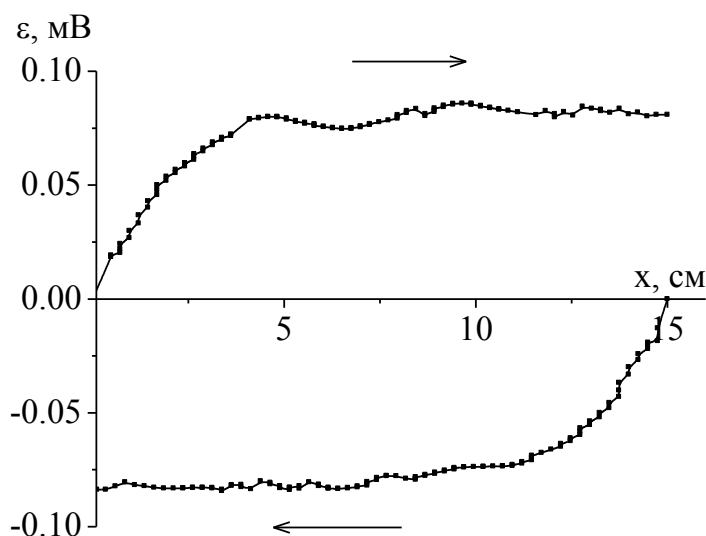


Рисунок 1 - Изменение термокинетической ЭДС от местоположения зоны нагрева образца CuAlNi (стрелкой указано направление перемещения зоны нагрева)

Наведение термокинетической ЭДС в монокристалле CuAlNi, также как и в случае с никелидом титана, обусловлено протеканием термоупругих фазовых превращений в области нагрева, и, как следствие, возникновением контактной разности потенциалов между участками материала, находящимися в разных фазовых состояниях. Знак наводимой ЭДС зависит от направления перемещения зоны нагрева.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фурмаков, Е.Ф. Электрический ток, вызванный движением поверхности раздела фаз в металле / Е.Ф. Фурмаков // *Фундаментальные проблемы естествознания*. – Санкт-Петербург, 1999. – Т. 1, вып. 21. – С. 377-378.
2. Rubanik, V.V. Peculiarities of thermoelectric force behaviour in nikelide titane upon non-stationary heating / V.V. Rubanik, V.V. Rubanik Jr., O.A. Petrova-Burkina // *Materials Science Forum*. – Switzerland: Trans Tech Publications, 2013. - V. 738-739. – P. 292-296.
3. Rubanik, V.V. Thermokinetic EMF under direct phase transformation / V.V. Rubanik, A.V. Lesota, V.V. Rubanik Jr. // *Materials today proceedings*. – V.4, Issue 3. – Part B, 2017. – Pp. 4712–4716.

## **О ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИКЕЛИДА ТИТАНА**

**Рыклина Е.П., Ашимбаев Д.А., Полякова К.А., Комаров В.А.**

*НИТУ «МИСИС», РФ, Москва*

*ryklina@tmo.misis.ru*

Сложность обеспечения воспроизводимости функционально-механических характеристик сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) продолжает оставаться решающим фактором, сдерживающим их интенсивное использование.

В работе исследовали влияние схемы напряженно-деформированного состояния (прокатка, волочение) на структуру, мартенситные превращения, дислокационный и фазовый предел текучести, предел прочности, обратимую деформацию и прочие характеристики. Исследовали влияние исходного фазового состояния при варьировании температурно-деформационных схем наведения, а также масштабного фактора и геометрии образцов при наведении ЭПФ по схеме растяжения и изгиба на характеристики формовосстановления. Исследования проводили в широком диапазоне структурных состояний стареющего никелида титана на разных стадиях разупрочнения в интервале температур 430–800°C, включая продолжительное старение (10 ч).

Установлено, что схема напряженно-деформированного состояния волочением и/или прокаткой не оказывает выраженного влияния на структуру, формирующуюся как в процессе деформации, при последеформационном отжиге (ПДО). При этом влияние схемы деформации на особенности мартенситных превращений выражено достаточно ярко.

Влияние масштабного и геометрического факторов на характеристические температуры мартенситных превращений зависит от температуры ПДО: в наибольшей степени оно выражено на ранних стадиях разупрочнения и уменьшается с увеличением температуры ПДО при переходе к рекристаллизованной структуре. Характер влияния масштабного и геометрического фактора в проволочных и ленточных образцах имеет свои особенности. Влияние площади поперечного сечения и геометрии образца в наименьшей степени выражено в воспроизводимости значений фазового предела текучести и в максимальной степени – в воспроизводимости прочностных характеристик – дислокационного предела текучести и предела прочности. Характер этого влияния различен для разных структурных состояний.

Характеристики формовосстановления, определяемые при наведении ЭПФ по схеме изгиба, практически не чувствительны к влиянию масштабного и геометрического факторов. При этом схема наведения ЭПФ (изгиб/растяжение) решающим образом влияет на значения характеристик формовосстановления.

Выявлены возможности прецизионного регулирования температурных интервалов формовосстановления за счет варьирования схем наведения ЭПФ и величины наводимой деформации. Установлено, что температурный интервал восстановления формы в наибольшей степени определяется температурным диапазоном схемы наведения. Выявлен двухстадийный характер формовосстановления после наведения ЭПФ с деформациями, превышающими кристаллографический ресурс обратимой деформации. Предложена гипотеза объяснения наблюдаемого феномена.

Полученные закономерности могут быть использованы для прецизионного регулирования характеристических температур МТ при планировании фундаментальных исследований и решении прикладных задач.

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

## РЕАНАЛИЗ СТЕПЕННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ

Попов А.А., Болдин М.С., Чувильдеев В.Н.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
popov@nifti.unn.ru

В работе обсуждается модель внутренних напряжений при степенной ползучести. В процессе ползучести по мере перехода от неустановившейся стадии ползучести к стационарной стадии происходит образование субзерен. Испускаемые решеточные дислокации в процессе внутризеренной деформации быстро пересекают субзерно и попадают в субграницу. Если скорость генерации решеточных дислокаций соответствует скорости их «поглощения» субграницами, то в объеме субзерен дислокации не накапливаются. Таким образом, кинетическое уравнение [2] для плотности дислокаций в субгранице при наличии потока решеточных дислокаций  $I = \frac{\xi \dot{\epsilon}_v}{b}$  может быть представлено в виде:

$$\dot{\rho}_s = \frac{\xi \dot{\epsilon}_v}{b} - \frac{\rho_s}{t_s} \quad (1)$$

где  $\xi$  – геометрический коэффициент,  $\rho_s$  – плотность дислокаций в субгранице,  $t_s$  – время аннигиляции дислокации,  $\dot{\epsilon}_v$  – скорость деформации,  $\dot{\rho}_s$  – скорость изменения плотности дислокаций в субгранице.

Накапливающиеся в субгранице дефекты создают поля внутренних напряжений  $\sigma_i$ , которые препятствуют движению решеточных дислокаций, осуществляющих внутризеренную деформацию. Величина внутренних напряжений  $\sigma_i$  зависит от плотности дислокаций в субгранице  $\rho_s$ . Таким образом, для реализации степенной ползучести внешнее приложенное напряжение  $\sigma_{вн}$  должно превышать внутреннее напряжение  $\sigma_i$  на величину  $\sigma_{eff}$ :

$$\sigma_{eff} = \sigma_{вн} - \sigma_i. \quad (2)$$

Величина  $\sigma_i$  в первом приближении пропорциональна плотности распределенных в субгранице дислокаций [3] и может быть вычислена по формуле:

$$\sigma_i = \varphi_1 G \rho_s b \quad (3)$$

где  $\varphi_1$  – численный коэффициент ( $\varphi_1 \sim 1$ ).

Таким образом, скорость деформации может быть записана ( $A_s$  – геом. коэффициент):

$$\dot{\epsilon}_v = A_s \left( \frac{G\Omega}{kT} \right) \left( \frac{\sigma_{eff}}{G} \right)^3 \left( \frac{D_v}{b^2} \right) \quad (4)$$

**Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда. (грант №20-73-10113)**

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации Монография. — Пер. с англ. — Челябинск: Металлургия, 1989. — 328 с.: ил.
2. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения Москва: Физматлит, 2004. — 304 с.
3. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций Перев. с англ. под ред. Э. М. Надгорного и Ю. А. Осипьяна. - М.: Атомиздат, 1972. - 600 с.

## EFFECT OF MAGNETIC FIELD ON ANION-EXCHANGE IN COBALT-ALUMINIUM LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Vieira D.E.L.<sup>1</sup>, Cardoso J.P.V.<sup>1</sup>, Pashkevich Yu.G.<sup>2</sup>, Shilo A.V.<sup>2</sup>, Rubanik O.E.<sup>3</sup>,  
Shilin A.D.<sup>4</sup>, Rubanik V.V.jr.<sup>4</sup>, Vieira J.M.<sup>1</sup>, Salak A.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials and Ceramics Engineering, CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Portugal, [danielevieira@ua.pt](mailto:danielevieira@ua.pt), [salak@ua.pt](mailto:salak@ua.pt)

<sup>2</sup>O. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering of NASU, Kyiv, Ukraine, [yu.pashkevich@gmail.com](mailto:yu.pashkevich@gmail.com)

<sup>3</sup>Vitebsk State Technological University, Vitebsk, Belarus

<sup>4</sup>Institute of Technical Acoustics of NASB, Vitebsk, Belarus, [ita@vitebsk.by](mailto:ita@vitebsk.by)

Layered double hydroxides (LDH) are natural 2-D nanostructures composed of the parallel sheets of mixed metal hydroxides,  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$  whose positive charge is compensated by anions ( $A^y$ ) intercalated into the interlayer gallery and screened from each other by water molecules [1] (hereinafter,  $M^{2+}_nM^{3+}_m-A^y$ , where  $n = (1-x)/x$  is the atomic ratio of cations  $M^{2+}$  and  $M^{3+}$  in the layer). One of the most prominent features of LDH is their anion-exchange ability. This feature is widely explored in respect of the application of layered hydroxides in water treatment, corrosion protection and *in vivo* delivery of drugs, genes and markers in biology and medicine [2]. The typical triggers used in a controllable anion exchange are temperature, pH, and the presence of particular anion species. We have recently shown that  $Co^{2+}$ -containing LDH are magnetically anisotropic and flake-like crystallites of these LDH can be arranged in external magnetic field [3]. One may suggest that a magnetic field can act as a trigger in an anion exchange in such LDH.

In this work, an effect of magnetic field on the  $NO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$  anion exchange in  $Co_2Al-NO_3$  LDH was studied using a spectrophotometric approach.  $Co_2Al-NO_3$  LDH was synthesized using the co-precipitation procedure described in our previous work [4]. The obtained suspension was centrifuged, and the resulting product was obtained in the form of a slurry containing about 80 wt.% of water. The phase content of the obtained product was controlled using X-ray diffraction at room temperature. The XRD study was performed on the powder obtained from the slurry dried at 60°C. Time-dependent variations in the anion content of the exchange solution were monitored using a Scan Sci UV-vis spectrophotometer equipped with a quartz cuvette with an optical path length of 1 cm. The absorption spectra of the solution were measured after certain periods of time after the beginning of the exchange reaction. The measurements were repeated three times to ensure the reproducibility of the results. Anion exchange from nitrate to carbonate was carried out in a 0.1 M solution of  $Na_2CO_3$  in deaerated water. The solution was put into a plastic tube placed between the magnet poles. Then 0.3 g of the  $Co_2Al-NO_3$  LDH slurry was added and continuously dispersed using a mechanical stirrer.

The anion exchange was carried out in a zero magnetic field and in a field of 0.5 T. The typical procedure was the following: after the certain periods of time upon the addition of the slurry, about 2 ml of the suspension was removed from the tube using a syringe and then squeezed out through a 0.45  $\mu m$  filter into the measuring cuvette (the procedure took about 2 s). The periods of the anion exchange time in the case of a zero magnetic field were 30, 60, 150, 180, 270, 300, 600 seconds and at 24, 48 and 120 hours. When the magnetic field was applied during the exchange reaction, the measurements were conducted after 30, 60, 150, 180, 270, 300, 900, 1800 and 3600 seconds after the beginning of the process. The absorption spectra of the exchange solution were collected *versus* the exchange reaction time at room temperature. The absorption curves of the exchange solution recorded in the range of 180-300 nm were compared with the peaks of  $CO_3^{2-}$  (225.65 nm) and  $NO_3^-$  (234.58 nm) measured in the reference  $NaCO_3$  and  $NaNO_3$  solutions, respectively.

The nitrate-to-carbonate exchange results in an increase of  $NO_3^-$  in a  $CO_3^{2-}$  containing solution. Therefore, one can expect a regular shift in the position of the absorbance peak with the progress of the anion exchange.

It has been revealed that the anion-exchange processes with or without application of the magnetic field start immediately, and after 60 s, the presence of nitrate in the solution is already detectable. In a zero field, after a fast increase in the nitrate content in the initial 60 s, the peak value and the peak position remained near the same for about 5 min. The further changes of these spectra characteristics with time were small, demonstrating a slow anion-exchange process, which was still incomplete after 120 h. It was rather expectable since the complete nitrate-to-carbonate exchange in  $M^{2+}M^{3+}$  LDHs at room temperature takes about one week [4].

When the magnetic field was applied, an increase of the nitrate concentration in the exchange solution was gradual for 1 h. After this period, the exchange was still incomplete; however, the exchange rate was undoubtedly higher than that after the 120-h exchange in a zero field. Figure 1 shows the absorbance peak position and the maximum value of the relative absorbance as a function of time for the anion-exchange experiments carried out with and without application of an external magnetic field of 0.5 T.

The simple characteristics of the obtained absorption spectra, namely the peak position and

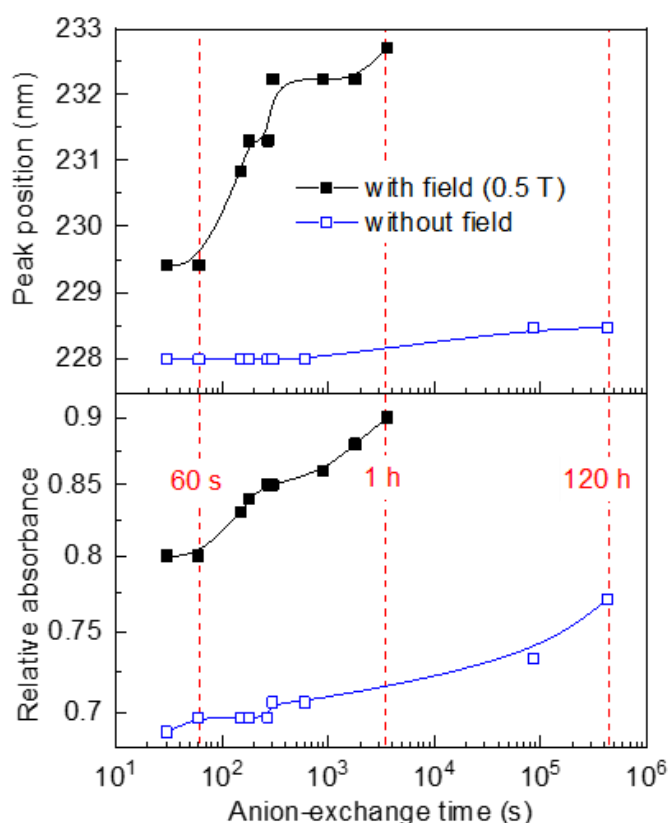


Figure 1 - The time variations of the absorbance peak position (top panel) and the maximum value of the relative absorbance (bottom panel) measured in the solution, in which the nitrate-to-carbonate anion exchange reaction was carried either in a zero magnetic field or in a field of 0.5 T

acceleration of the process. This effect certainly deserves a detailed study. Extended experiments, in which the anion exchange will be carried out at various values and directions of magnetic field as well as with different combinations of the intercalated and substituting anions are in progress and will be reported elsewhere.

the maximum relative absorbance, allows us to estimate and compare the exchange kinetics. One can see from Figure 1 that anion-exchange in the magnetic field for 1 h resulted in a significant shift of the peak (from 225 to 232 nm). Taking into account that the pure nitrate-containing solution gives a peak at 234.58 nm, it suggests an about 80% increment of  $\text{NO}_3^-$  in the exchange solution.

In the case of a zero magnetic field, the change in the peak position even after 120 h-process was as small as about 1 nm, indicating about 38% increment of  $\text{NO}_3^-$ , with is even smaller than that after a 60 s exchange in the magnetic field.

It is also seen from Figure 1 that the maximum relative absorbance as a function of the anion exchange time demonstrates the behaviour, which is very similar to that of the peak position *versus* time.

The obtained results indicate that an application of magnetic field in the course of anion exchange from nitrate to carbonate in  $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$  LDH results in a considerable

***This work was supported by the Belarus-Ukraine grant T20YKA-020/N0120U000216 (2020-2021). The authors also acknowledge the Slovakia-Portugal bilateral project FAST-LDH (2019-2020)/APVV-SK-PT-18-0019. The research done in University of Aveiro was supported by the project CICECO-Aveiro Institute of***

**Materials, UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020, financed by national funds through the Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT)/MCTES. D.E.L. Vieira acknowledges the financial support of FCT-Portugal through the individual PhD grant PD/BD/143033/2018. A.N. Salak acknowledges the financial support of national funds (OE) through FCT - Portugal in the scope of the framework contract foreseen in the numbers 4, 5 and 6 of the article 23, of the Decree-Law 57/2016, of August 29, changed by Law 57/2017, of July 19.**

#### REFERENCES

1. X. Duan, D.G. Evans, Layered double hydroxides, *Structure & Bonding*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006, 119, 121-159.
2. G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Appl. Clay Sci.* 2018, 153, 172-186.
3. D.E.L. Vieira, J.P.V. Cardoso, A.V. Fedorchenko, E.L. Fertman, E. Čižmár, A. Feher, R.Yu. Babkin, Yu.G. Pashkevich, C.M.A. Brett, J.M. Vieira, A.N. Salak, Magnetic-field-assisted deposition of self-assembling crystallite layers of Co<sup>2+</sup>-containing layered double hydroxides, *Chem. Comm.* 2021, 57, 6899-6902.
4. A.N. Salak, D.E.L. Vieira, I.M. Lukienko, Yu.O. Shapovalov, A.V. Fedorchenko, E.L. Fertman, Yu.G. Pashkevich, R.Yu. Babkin, A.D. Shilin, V.V. Rubanik, M.G.S. Ferreira, J.M. Vieira, High-power ultrasonic synthesis and magnetic-field-assisted arrangement of nanosized crystallites of cobalt-containing layered double hydroxides, *ChemEngineering* 2019, 3, 62.



## СВЕРХТВЕРДЫЕ ВАКУУМНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ОБРАБАТЫВАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

Чекан Н.М.<sup>1</sup>, Овчинников Е.В.<sup>2</sup>, Костюкович Г.А.<sup>3</sup>, Калынов Д.С.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь  
*chekan@phti.by*

<sup>2</sup>Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, г. Гродно, Беларусь  
*ovchin@grsu.by*

<sup>3</sup>ОАО «Белкард», г. Гродно, Беларусь  
*gsktb@belcard-grodno.com*

<sup>4</sup>ООО «Викон-Авто», г. Чкаловск, Российская Федерация  
*vikon\_v@mail.ru*

Исходя из имеющихся в литературе данных показано, что к числу наиболее распространенных покрытий для металлообрабатывающего инструмента относят: нитрид титана, карбида титана, карбонитрид титана, нитрид циркония, карбид циркония, карбонитрид циркония, соединения на основе хрома, титана, алюминия, алмазоподобные покрытия. Данные защитные слои формируют в вакууме с помощью методов PVD, CVD или сочетанием выше приведенных методик (PCVD). Современной тенденцией при осаждении вакуумных покрытий является получение многофункциональных покрытий, что позволяет существенно увеличить эксплуатационные характеристики по сравнению с исходными материалами. Для формирования многофункциональных покрытий применяют создание «sandwich»-структур, так как каждый слой выполняет различные функции – формирующую, противоизносную, антикоррозионную. При использовании режущего инструмента с многослойными и композиционными покрытиями радикально меняется устойчивость режущего инструмента и его рабочие характеристики, отмечается уменьшение износа, повышение точности резания, появляется возможность увеличения скорости подачи, возрастает качество обработки поверхности и увеличивается долговечность инструмента. Так применение композиционного многослойного покрытия, содержащего слои нитрида титана, титана, алмазосодержащих соединений при толщине одного слоя от 0,1 до 2 мкм позволяет увеличить износостойкость металлообрабатывающего инструмента 1,5- 5раз. Такое покрытие наносят в вакуумных установках послойно на подготовленную поверхность инструмента или технологической оснастки. Многофункциональное покрытие обеспечивает высокую износостойкость пар трения в режиме воздействия высоких нагрузок и небольших перемещений. Таким образом, создание многослойных вакуумных покрытий, в том числе содержащих в своей структуре нанофазы и наночастицы, с применением многокомпонентных магнитоуправляемых потоков металлической и углеродной плазмы, следующего состава: (Al-Ti-Cr-Si)-(C, N), CN, CF, CB, позволит существенно увеличить физические и механические свойства модифицируемых изделий. Проведенные исследования по изучению морфологии и физико-механических характеристик многофункциональных покрытий карбонитрида циркония, сформированного на резцах для обработки изделий токарных патронов, показали увеличение значений микротвердости модифицированных стальных образцов. На рисунке 1 представлены фотографии резцов в исходном состоянии и после нанесения покрытий. Исходные изделия изготавливали из стали Р6М5, с последующей термической обработкой. Установлено, что значения микротвердости контрольных образцов фактически не изменялись от глубины проникновения индентора микротвердомера (рис.2). При формировании

покрытий на основе карбонитрида циркония наблюдалось изменение значений микротвердости в зависимости от глубины проникновения индентора в исследуемый образец.



Рисунок 1 - Внешний вид резцов после нанесения покрытий. а- исходный резец, б-резец с покрытием ZrCN

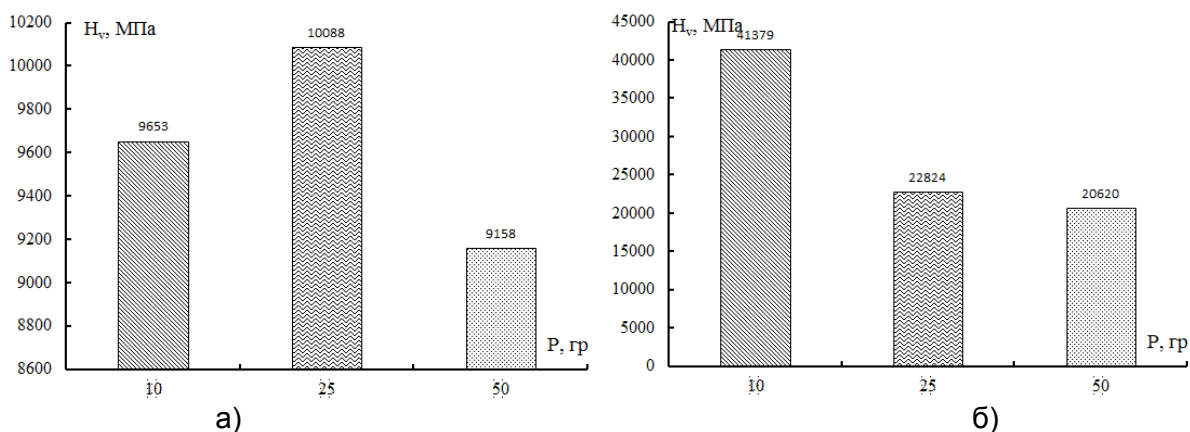


Рисунок 2 - Значения микротвердости резцов с покрытием карбонитрида циркония. а) исходный резец; б) резец с покрытием ZrCN

Исследование морфологии покрытий карбонитрида циркония, сформированного на подложке из стали Р6М5 показало, что защитные слои располагаются эквидистантно относительно стального субстрата (рис.3).

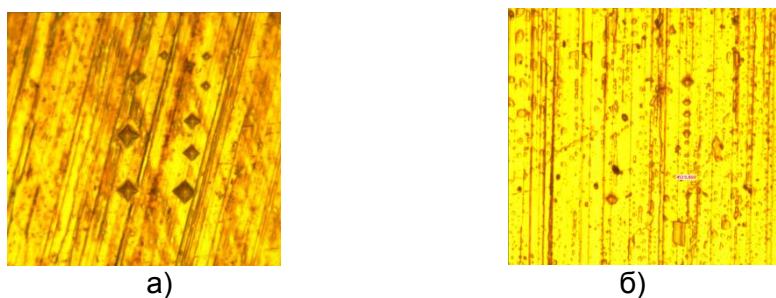


Рисунок 3 - Морфология поверхностных слоев стали Р6М5 после нанесения покрытий ZrCN: а-исходная поверхность резца для обработки токарного патрона; б - резец Р6М5 с покрытием ZrCN. x500.

На рисунке 3 представлены результаты измерений микротвердости исходных и модифицированных резцов. Видно, что при одинаковом разрешении полученных фотографий размеры отпечатков, полученных при индентировании алмазной пирамиды в поверхность стали Р6М5 в разы меньше у модифицированного образца в сравнении с исходным резцом. Проведенные исследования по изучению профиля

поверхности модифицированных и исходных образцов показали, что при формировании покрытия ZrCN возрастают параметры шероховатости поверхности.

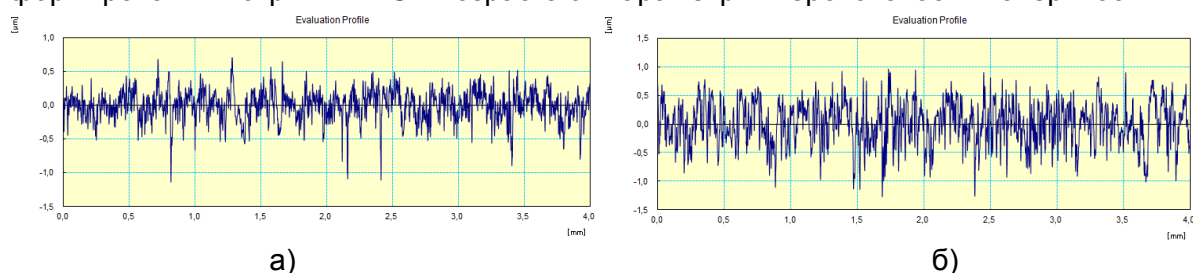


Рисунок 4 - Профиль поверхностных слоев стали P6M5 после нанесения покрытий ZrCN: а - исходная поверхность резца для обработки токарного патрона; б - резец P6M5 с покрытием ZrCN

Таблица 1 - Значения удельной поверхностной энергии покрытий ZrCN, сформированных на резцах, изготовленных из стали P6M5

Параметры покрытий	P6M5	P6M5+ZrCN
Угол смачивания вазелинового масла, град	13°30'	26°30'
Угол смачивания водой, град	56°50'	64°50'
Работа адгезии вазелинового масла, мДж	59,20	56,89
Работа адгезии воды, мДж	111,36	102,94
Дисперсионный компонент поверхностной энергии	14,88	10,02
Полярный компонент поверхностной энергии	106,51	86,08
Поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup>	121,39	96,10

Согласно полученным данным формирование покрытий ZrCN на поверхности стали P6M5 приводит к снижению значений удельной поверхностной энергии, что свидетельствует о высоких межфазных значениях взаимодействия между субстратом и покрытием.

## НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Овчинников Е.В.<sup>1</sup>, Эйсымонт Е.И.<sup>1</sup>, Пинчук Т.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, г.Гродно, Беларусь

<sup>2</sup> Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, г.Минск, Беларусь  
iscentr@tut.by

Применение полимерных материалов в различных отраслях производственной деятельности позволило не только получить новые технологические решения в производстве машин и аппаратов, но и предложить новые идеи и подходы в области создания самих полимеров и композиций на их основе. Настоящее время является периодом развития человечества, которое в определенной мере можно назвать эпохой композиционных материалов. Применение композиционных материалов в общественном производстве все время увеличивается.

Особенно интенсивно применяются композиционные материалы на полимерной матрице. В данном направлении развития исследований и получения композиционных материалов особенную роль занимают нанокomпозиционные полимерные материалы. В последние несколько лет исследования в области полимерных нанокomпозитов расширились из-за широкого применения в таких областях как материаловедение, биомедицина, биотехнологии, инженерия поверхности, разработка и производство датчиков, диэлектриков, полупроводников, баллистические и аэрокосмические материалы, упаковка для пищевых продуктов, покрытие и косметика. В последние десятилетия исследователи получили результаты о том, что введение в полимерную матрицу органических, неорганических нанонаполнителей, а также их смесей в полимер может улучшить его механические и теплофизические температурные свойства. Используя достижения в области нанотехнологии возможно создавать наноматериалы, которые можно применять в качестве наполнителей для изготовления новых полимеров и композиций на их основе.

Согласно, проведенным исследованиям, введение функционализированных частиц в матрицу полимера приводит к более существенным изменениям в структуре по сравнению с образцами, модифицированными нанодисперсными частицами алмаза. Изменение в структуре и свойствах исследуемых материалов должно приводить к изменению физико-механических характеристик, получаемых нанокomпозиционных материалов, в частности должны увеличиваться значения твердости (таблица 1) и прочности при растяжении исследуемых композитов.

Таблица 1 - Физико-механические характеристики нанокomпозиционных полиэтиленовых материалов, модифицированных функционализированными нанодисперсными частицами алмаза

Концентрация модификатора	0	0,125 мас. %	0,25 мас. %	0,5 мас. %	1,0 мас. %
Твердость по Шору D	46	50	51	52	53

Таблица 2 - Физико-механические характеристики нанокomпозиционных полиэтиленовых материалов, модифицированных функционализированными нанодисперсными частицами алмаза

Концентрация модификатора	0	1,0 мас. %	2,0 мас. %	3,0 мас. %	4,0 мас. %
Твердость по Шору D	46	53	54	55	56

Аналогичные изменения наблюдаются в структуре термопластичных полимерных материалов на основе полиамидной матрицы при модифицировании функционализированными частицами нанодисперсных алмазов.

В таблицах 3-4 приведены расчеты полученных рентгенограмм для полиамида 6, модифицированного функционализированными частицами алмаза.

Таблица 3 - Результаты расчета рентгенограммы полиамида 6, полученного методом литья под давлением из гранулята

No.	2-theta (deg)	D (ang.)	Height (counts)	FWHM (deg)	Int. I (counts deg)	Int. W (deg)	Asym. factor
1	21.23	4.182	1095	1.60	3726	3.40	0.78
2	37.08	2.423	87	1.6	259	3.0	0.5
3	42.84	2.109	94	1.6	321	3.4	1.0
4	59.72	1.547	17	0.3	10	0.6	5

Таблица 4 - Результаты расчета рентгенограммы полиамида 6, полученного методом литья под давлением из порошка дисперсностью 200-400мкм

No.	2-theta(deg)	D (ang.)	Height (counts)	FWHM (deg)	Int. I (counts deg)	Int. W (deg)	Asym. factor
1	21.16	4.195	610	4.48	4127	6.8	0.84
2	38.0	2.37	50	11	946	19	0.5
3	42	2.2	11	18	301	27	1
4	61	1.5	3.6	23	134	38	1

Таблица 5 - Результаты расчета рентгенограммы полиамида 6, модифицированного 0,5 % мас. частицами функционализированного нанодисперсного алмаза

No.	2-theta (deg)	D (ang.)	Height (counts)	FWHM (deg)	Int. I (counts deg)	Int. W (deg)	Asym. factor
1	21.7	4.09	442	32	14997	34	0.50
2	50	1.81	78	33	3221	41	1

Таблица 6 - Результаты расчета рентгенограммы полиамида 6, модифицированного 1 % мас. частицами функционализированного нанодисперсного алмаза

No.	2-theta (deg)	d(ang.)	Height(counts)	FWHM(deg)	Int. I(counts deg)	Int. W(deg)	Asym. factor
1	21.16	4.195	691	4.85	5100	7.4	0.8
2	38.9	2.32	134	41	8089	60	1.5

Проведенные исследования по изучению физико-механических характеристик полиамида 6, модифицированного функционализированными частицами алмаза, также показали увеличение твердости нанокomпозиционных материалов в зависимости от концентрации наномодификатора (таблица 7)

Таблица 7 -Физико-механические характеристики нанокomпозиционных полиамидных материалов, модифицированных функционализированными нанодисперсными частицами алмаза

Концентрация модификатора	0 (гранулят)	0,125 мас.%	0,25 мас.%	0,5 мас.%	1,0 мас.%
Твердость по Шору D	72	73	74	75	76

Необходимо отметить, что также изготавливались образцы из порошкообразного полиамида 6 с дисперсностью частиц 200-400 мкм. Установлено, что твердость образцов полиамида изготовленных из порошкообразного полуфабриката выше (73 единицы по Шору D), чем у образцов, изготовленных из гранулята (72 единицы по Шору D).

## МИКРОТВЁРДОСТЬ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИКЕЛИДА ТИТАНА В ЗОНЕ СВАРКИ

Камаев А.О.<sup>1</sup>, Киселев А.Ю.<sup>2</sup>, Бурховецкий В.В.<sup>3</sup>, Ханаев В.М.<sup>4</sup>, Хлопков Е.А.<sup>5</sup>,  
Чернявская Н.В.<sup>3</sup>, Волков Г.А.<sup>6</sup>, Курушкин Д.В.<sup>5</sup>, Вьюненко Ю.Н.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>АНО «Центр испытаний, сертификации и стандартизации функциональных материалов и технологий», Москва, Россия

<sup>2</sup>АО «Атомэнергопроект», Санкт-Петербург, Россия, aleyukiselev@gmail.com

<sup>3</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк

<sup>4</sup>ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД», Новосибирск-Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>6</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Использование сварки в изготовлении изделий из материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) может существенно расширить их номенклатуру и сферу применения металлов этого класса. Однако свойства материала в зоне сварки оказываются существенно отличными от свойств исходного состояния. Это показали результаты изучения микротвёрдости и калориметрические исследования сплава TiNi 55,42 вес %. Сварку образцов из проволоки диаметром 2 мм проводили в атмосфере гелия. Технологическая операция длилась ~1,5 с. Сила постоянного тока была равной 45 А.

Измерение микротвёрдости материала в проваре и зоне термического влияния проводили вдоль продольного шлифа. Для этого использовали прибор ПМТ-3. На рис. 1а приведено распределения микротвёрдости в зоне сварки.

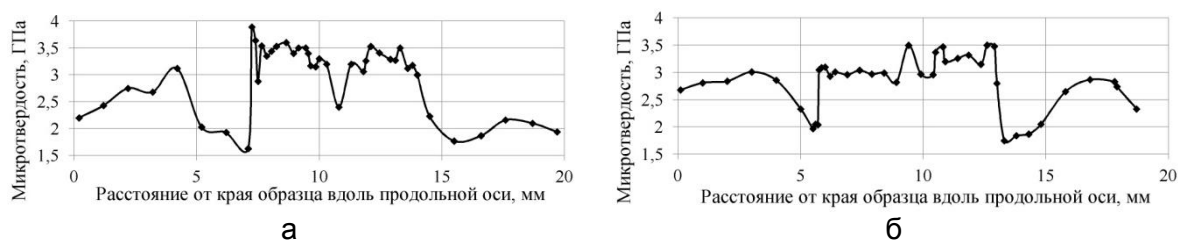


Рисунок 1 – Микротвёрдость материала сварного образца: а – в исходном состоянии, б – после отжига

Участок образца от 8 мм до 14 мм соответствует провару. Два других участка: до 7 мм и свыше 15 мм принадлежат зонам термического влияния. На участке провара значения микротвёрдости заметно превосходят аналогичные параметры в соседних областях материала. При этом вблизи границ провара микротвёрдость выше, чем в его центре.

По мере удаления от границы затвердевшего расплава микротвёрдость меняется немонотонно. В ближайшей зоне (до ~ 3 мм) её значения повышаются. Далее идёт постепенное снижение.

На рис. 1б представлено распределение характеристик микротвёрдости в образце после отжига при 500 °С в течении 30 мин. На участке провара разброс данных измерений уменьшается. Границы трёх зон характеризуются минимальными значениями микротвёрдости.

Калориметрические параметры материала сварных образцов определяли на дифференциальных сканирующих калориметрах METTLER TOLEDO 822e и TA Instruments Q20. Скорость изменения температуры во всех экспериментах поддерживали равной 10 град/мин. Образцы для измерения тепловых характеристик мартенситных превращений были вырезаны электроискровым методом. Для изучения провара образцы были изготовлены из его центральной части, пограничного и

промежуточных участков. Экзотермическая реакция прямого мартенситного превращения в образце из центра провара начинается при  $50\text{ }^{\circ}\text{C} - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 2а).

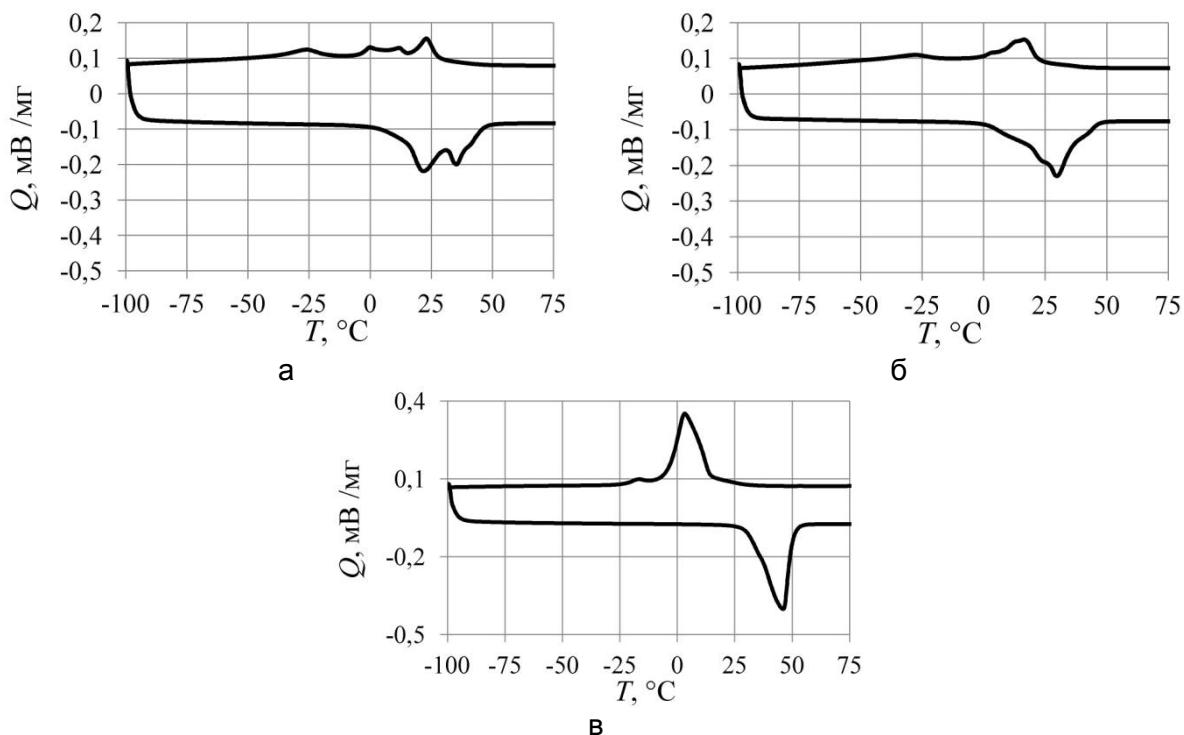


Рисунок 2 – Калориметрические диаграммы зоны провара: а – центральный участок, б – промежуточный участок, в – пограничный участок

Заканчивается тепловыделение вблизи отметки  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На калориметрической кривой имеется несколько пиков. Во время нагрева наблюдались два максимума эндотермической реакции. Подобная ситуация возможна при наличии двух фракций химического состава никелида титана. Значительный разброс композиций TiNi в проваре отмечен в работе [1]. Аналогичный эффект возможен и при больших градиентах остаточных напряжений, возникающих в материале на стадии затвердевания расплава.

В промежуточной зоне экзотермическая реакция идёт в два этапа (рис. 2б). Температурный интервал превращений, судя по тепловыделению, более узкий в сравнении с данными рис. 2а. Количество тепла, выделяемого единицей массы, на  $\sim 3\%$  больше. При нагреве наблюдается один максимум эндотермической реакции.

Для пограничного участка зафиксированы самые узкие интервалы превращения. Прямой фазовый переход происходит в интервале температур в  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 2в). Обратное мартенситное превращение укладывается в тридцатиградусный температурный промежуток. Удельные величины скрытой теплоты превращения в этом образце максимальные для зоны провара.

В зоне термического влияния характер калориметрических кривых также меняется значительно по мере удаления от провара. В качестве образцов были использованы первый, третий, пятый и седьмой миллиметровые участки проволоки от границы. На рис. 3а представлены калориметрические данные первого пограничного образца из зоны термического влияния.

Фазовый переход развивается в узких температурных интервалах. Отмечен малый всплеск теплопоглощения при  $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Во втором образце из зоны термического влияния прямое мартенситное превращение отмечено двумя всплесками экзотермической реакции (рис. 3б). Границы интервалов превращений несколько ниже границ пограничного образца. Этот образец принадлежит участку максимальных значений микротвёрдости зоны термического влияния. Характер калориметрических кривых третьего (рис. 3в) и четвёртого (рис. 3г) образцов похожи. Прямое превращение



у них идёт в значительной степени в 2 этапа. Обратный фазовый переход у четвёртого образца проходит при более высоких (на 2 - 3 градуса) температурах. При охлаждении удельные значения скрытой теплоты превращения близки. Во время нагрева удельное теплотопоглощение четвёртого образца на треть превышает соответствующую характеристику третьего.

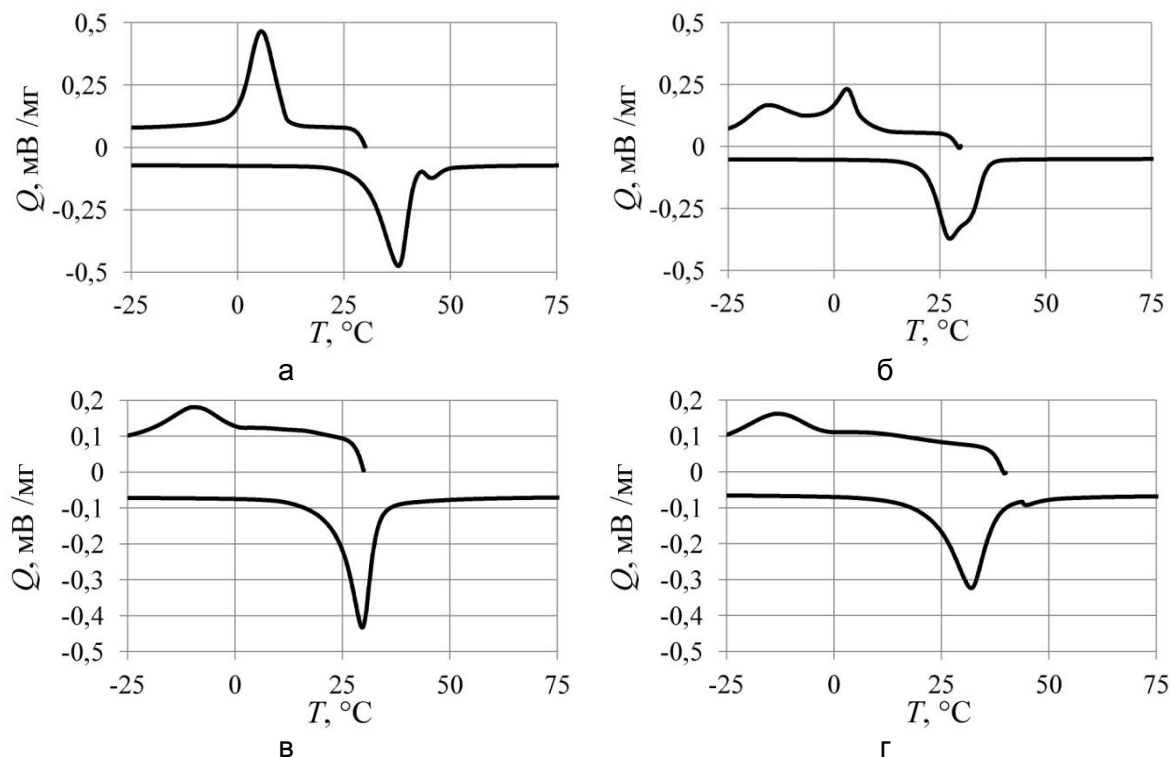


Рисунок 3 – Калориметрические диаграммы зоны термического влияния:  
а – участок № 1, б – участок № 2, в – участок № 3, г – участок № 4

Из полученных результатов следует существенная неоднородность свойств никелида титана в зоне сварки. Минимальные величины микротвёрдости на границе провара и зоны термического влияния, возможно, обусловлены локальным кратковременным высокотемпературным прогревом за счёт тепловой энергии жидкого металла в проваре. Эта зона, видимо, меньше двух миллиметров. В следующем объёме (образец 2) порядок мартенситного превращения меняется. Прямое мартенситное превращение отмечено при более низких температурах по сравнению с пограничным материалом [2].

**Авторы выражают благодарность Н.Н. Ресниной за содействие в проведении калориметрических исследований.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Khlopkov E.A., Burkhovetskiy V.V., Kurushkin D.V., Ostropiko E.S., Chernyavskaya N.V., Shkuratov B.E., Lyubomudrov S.A., Vyunenko Yu.N. Specific features of the physicochemical properties of welded titanium nickelide // J. Phys.: Conf. Ser. – 2020. – Vol. 1658. – P. 012025.
2. Хлопков Е.А., Ханаев В.М., Курушкин Д.В., Остропико Е.С., Вьюненко Ю.Н. Прочностные характеристики сварных проволоочных образцов из сплава Ti-55.42 wt%Ni // ФТВД. – 2019. – Т. 29. – № 4. – С. 5-10.

## **АВТОМАТИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ СЛОИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ**

**Шут В.Н.<sup>1</sup>, Мозжаров С.Е.<sup>1</sup>, Кашевич И.Ф.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь,*

<sup>2</sup>*ВГУ имени П.М. Машерова, г. Витебск, Беларусь*

*lkm\_ita@vitebsk.by*

Перспективным направлением развития современной физики монокристаллических материалов является разработка методов для получения кристаллов с послойно-периодической примесной структурой и изучение эффектов взаимодействия в них с внешними электромагнитными и акустическими полями. Имеется ряд практических приложений для таких материалов, а также изучаются потенциальные возможности создания новых устройств на их основе, обладающих уникальными характеристиками. Большинство работ, раскрывающих методы получения и потенциальные возможности кристаллов с послойно-периодической структурой, относятся к исследованию высокотемпературных кристаллов, выращиваемых из расплавов. [1,2]. Специфика выращивания кристаллов из растворов с примесями такова, что управляемое введение примеси из раствора реализуется в данном случае более сложно из-за ряда особенностей роста кристаллов из растворов, содержащих примесь. В то же время, достаточно широкое применение находят кристаллы, выращиваемые из растворов. Например, монокристаллы триглицинсульфата, которые, благодаря своим уникальным свойствам, в частности, пьезоэлектрическим, могут конкурировать с монокристаллами, выращенными из расплавов.

Целью данной работы явилось разработка методики и создание устройства для выращивания из растворов монокристаллов, имеющих слоистую периодическую примесную структуру.

Формирование послойно-периодической структуры можно осуществить: периодическим изменением условий кристаллизации, влияющих на захват примеси из раствора растущим кристаллом или последовательным наращиванием слоев измененного состава путем поочередного погружения кристалла в жидкие среды с различной концентрацией примеси в растворе. Отличительным достоинством последнего способа является возможность получения периодических структур с достаточно резкими различиями состава в соседних слоях и возможность получения слоев, толщина которых может варьироваться в широких пределах, т.к. она определяется исключительно временем наращивания (при заданной скорости роста) [3,4]. Одним из недостатков такого устройства является невозможность выращивания одновременно нескольких кристаллов. Поэтому создание кристаллизационного оборудования с целью выращивания одновременно нескольких слоистых кристаллов при идентичности ростовых режимов позволит обеспечить высокую достоверность полученных результатов и повысить производительность экспериментальных работ.

Разработанное устройство, представляет собой кристаллизационный сосуд (рисунок 1), состоящий из четырех ростовых камер, идентичных друг другу. При работе сосуд закрывается крышкой с лопастными мешалками и помещается в термостат.

В качестве емкости термостата использовался стеклянный сосуд в форме параллелепипеда размером 200x200x400. Емкость закрывается крышкой с технологическими отверстиями. На крышке закрепляется кристаллизационная емкость и система термостатирования – включающая в себя систему нагревательных элементов и систему перемешивания рабочей жидкости термостата.

Четыре ростовые камеры позволяют одновременно выращивать два кристалла с послойно-периодическим распределением примеси.



Рисунок 1 – Четырехсекционный кристаллизатор

В разработанном кристаллизационном устройстве используется два устройства для перемещения кристаллов между камерами с раствором и два устройства для привода мешалок во вращения. Они сделаны съемными, для удобства при мойке кристаллизатора.

Система для перемещения кристаллов (рисунок 2) перемещает кристалл по двум координатам.

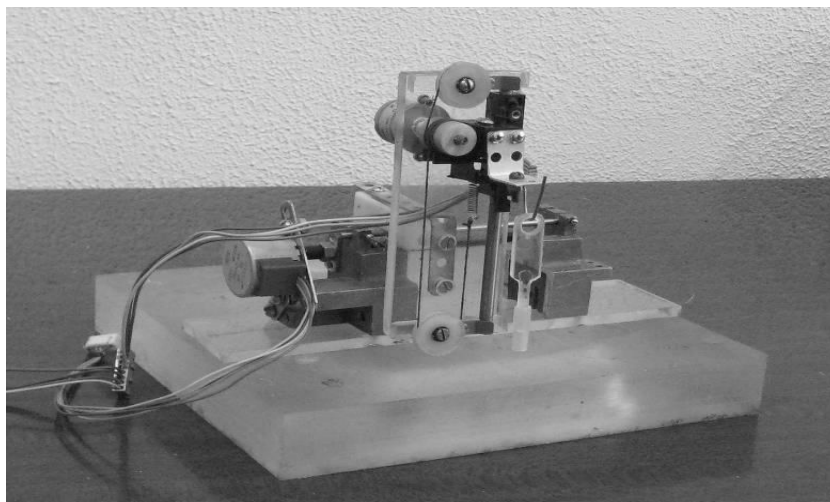


Рисунок 2 – Система для перемещения кристалла

Привод осуществляется шаговыми двигателями 28BYJ-48 программно управляемыми микроконтроллером семейства AVR — ATmega2560, расположенным на плате ARDUINO MEGA 2560 R3. Плата имеет 54 цифровых входа/выхода (14 из которых могут использоваться как выходы ШИМ), 16 аналоговых входов, 4 последовательных порта UART, кварцевый генератор 16 МГц, USB коннектор, разъем питания, разъем ICSP и кнопку перезагрузки. Микроконтроллер, установленный на Arduino, не может непосредственно управлять большой нагрузкой на своих цифровых выходах. Максимально возможный выходной ток с ножки микроконтроллера — 40 мА, поэтому двигатели подключены к плате через драйвера на микросхеме ULN2003.

Мешалки приводятся во вращение микродвигателями постоянного тока NDC130FC-10395ZA-38A, также управляемыми Arduino. Подключение к плате через плату расширения Motor Shield.

Управление термостатом также обеспечивает ARDUINO MEGA. Логика работы термостата следующая - задаем некое значение температуры, которое хотим поддерживать, регулярно измеряем температуру в рабочей ванне, сравниваем значение с заданным – если текущая температура ниже заданной включаем реле (и через него нагреватель), если выше – выключаем. Для того, чтобы при отключении питания заданное значение не потерялось оно хранится в EEPROM микроконтроллера. Задание температуры производится программно.

Для программирования работы системы используется программа Arduino IDE установленная на компьютере. Она же используется и для «заливки» программы на микроконтроллер через USB порт компьютера.

Таким образом разработана и изготовлена автоматизированная система для выращивания из раствора слоистых монокристаллов, позволяющая получать одновременно два кристалла, что обеспечивает высокую достоверность полученных результатов и повышает производительность экспериментальных работ. Микропроцессорная система управления разработанной системы позволяет автоматически изменять и поддерживать временные, термодинамические и гидродинамические параметры во время выращивания кристаллов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prashant R. Potnis, Nien-Ti Tsou and John E. Huber A. Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals // *Materials* 2011, V. 4, pp. 417-447.

2. Aleksandrovski A. L. Periodic Ferroelectric Domain Structures for Nonlinear Optics // *Laser Physics*, 1996, V. 6, pp. 1003-1012.

3. Шут В.Н.; Мозжаров С.Е.; Кашевич И.Ф. Устройство для выращивания кристаллов // Патент РБ № 6573, 2010 г.

4. Шут В.Н.; Мозжаров С.Е.; Кашевич И.Ф. Устройство для выращивания кристаллов // Патент РБ № 9126 , опубликован 2013.04.30

## ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КОБАЛЬТОСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Рубаник В.В.<sup>1</sup>, Рубаник В.В.мл.<sup>1</sup>, Петрова-Буркина О.А.<sup>1</sup>, Критченков А.С.<sup>1,2</sup>,  
Критченков И.С.<sup>1,3</sup>, Егоров А.Р.<sup>2</sup>, Салак А.Н.<sup>4</sup>, Шило А.В.<sup>5</sup>, Пашкевич Ю.Г.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь,  
[ita@vitebsk.by](mailto:ita@vitebsk.by)

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия, [platinist@mail.ru](mailto:platinist@mail.ru)

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

<sup>4</sup>Университет Авейро, г. Авейро, Португалия

<sup>5</sup>Донецкий физико-технический институт НАН Украины, г. Киев, Украина

В работе приведены результаты исследования по применению ультразвуковых колебаний для ускорения и сокращения числа этапов синтеза слоистых двойных гидроксидов (СДГ) методом соосаждения. В качестве объекта исследований выбран кобальто-алюминиевый слоистый гидроксид с соотношением  $Co/Al=2$  [1]. Ультразвуковое воздействие осуществляли на двух разных этапах приготовления СДГ: на стадии завершения кристаллизации и гомогенизации и на стадии соосаждения. Ультразвуковую обработку суспензии проводили с помощью погружного волновода на диспергаторе УЗДН-2Т в кавитационном режиме на частоте 22 кГц.

В первом случае суспензия, полученная после стандартной процедуры соосаждения, была подвергнута ультразвуковой обработке, вместо длительной выдержки при 80 °С. Ультразвуковую обработку суспензии проводили в течение 0.5, 1, 2, 5, 15 и 30 минут. Данные рентгенодифракционного и комплексного термического анализов образцов, полученных в результате ультразвуковой обработки, согласуются с данными для СДГ  $Co(2)Al-NO_3$ , синтезированного по стандартной методике. Сходство дифрактограмм особенно очевидно для образцов, полученных из суспензии, обработанной в течение 2 и более минут. Наблюдаемое значительное сокращение времени кристаллизации и гомогенизации кристаллитов обусловлено акустической кавитацией в суспензии за счет ультразвукового воздействия.

Во втором случае, исследовалась возможность замены стадии соосаждения ультразвуковой обработкой, а также синтеза СДГ только с помощью ультразвука. Ранее проведенные исследования показали, что ультразвуковое воздействие непосредственно на смесь реактивов для реализации прямого синтеза  $Co(2)Al-NO_3$  не приводит к образованию желаемой фазы [2]. Поэтому ультразвуковая обработка проводилась в процессе соосаждения. В раствор, содержащий нитрат кобальта(II) и хлорид алюминия, тонкой струей добавляли раствор, содержащий гидроксид и нитрат натрия, под постоянным ультразвуковым воздействием в кавитационном режиме на частоте 22 кГц в течение 8 мин. Одна часть полученной суспензии была подвергнута длительной выдержке при температуре 80 °С. Другая часть дополнительно обработана ультразвуком в течение 5 минут, минуя стадию завершения кристаллизации и гомогенизации. Установлено, что в случае, когда ультразвуковое воздействие осуществлялось в процессе соосаждения, а синтез не исключал стадию длительной выдержки при температуре 80 °С, дифрактограмма полученного образца соответствует дифрактограмме образца, синтезированного по стандартной методике. Когда же все стадии процесса синтеза были заменены ультразвуковой обработкой, то желаемая фаза не была получена, а на дифрактограмме виден интенсивный пик от остаточного нитрата натрия.

Таким образом, ультразвуковая обработка суспензии СДГ  $\text{Co(2)Al-NO}_3$  позволяет существенно снизить продолжительность процесса его синтеза. Однако, ультразвуковой обработкой возможно заменить только один из двух этапов приготовления СДГ либо стадию завершения кристаллизации и гомогенизации, либо стадию соосаждения. Синтез СДГ  $\text{Co(2)Al-NO}_3$  с помощью только ультразвука не удалось осуществить.

***Работа выполнена в рамках двустороннего (Беларусь-Украина) проекта международного сотрудничества при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Министерства просвещения и Национальной академии наук Украины (гранты № Т20УКА-020 и №0120U000216, соответственно).***

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Критченков, А.С. Синтез, идентификация и анионообменные свойства слоистого двойного гидроксида кобальта-алюминия / А.С. Критченков [и др.] // Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы: материалы международной научной конференции, Витебск, 25 -28 мая 2021 г. - Витебск: УО«ВГТУ», 2021. – С.108-110.
2. Salak, A.N. High-Power Ultrasonic Synthesis and Magnetic-Field-Assisted Arrangement of Nanosized Crystallites of Cobalt-Containing Layered Double Hydroxides / A.N. Salak [et al.] // ChemEngineering. – 2019. – V. 3, I.3. – P. 62-73.

**ПОВЕДЕНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОВОЛОКИ В СРЕДЕ, ИМИТИРУЮЩЕЙ БИОЛОГИЧЕСКУЮ****Дородейко В.Г.<sup>1</sup>, Рубаник В.В.<sup>2</sup>, Багрец Д.А.<sup>2</sup>, Никифорова И.В.<sup>2</sup>, Латышевич Д.Н.<sup>3</sup>**<sup>1</sup>ЗАО «Медицинское предприятие «Симург», г. Витебск, Республика Беларусь<sup>2</sup>ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»,г. Витебск, Республика Беларусь, *ita@vitebsk.by*<sup>3</sup>ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»,

г. Минск, Республика Беларусь

В ЗАО «Медицинское предприятие «Симург»» (г. Витебск, Беларусь) разработаны и с 1991 года промышленно выпускаются различные медьсодержащие, в том числе биметаллические медно-серебряные, модели внутриматочных спиралей (ВМС) серии «Юнона» [1], которые полностью соответствуют международным стандартам, не уступают лучшим зарубежным образцам и рекомендованы к применению Министерством здравоохранения Беларуси, России, всех стран постсоветского пространства и стран Евросоюза. В связи с этим несомненный научный и практический интерес представляет получение объективных данных о динамике накопления меди в организме вследствие коррозионного разрушения ВМС и «выхода» ионов меди в биологическую среду, что позволит более точно и научно обоснованно прогнозировать контрацептивный эффект медьсодержащих ВМС, а также определять их эффективность в экспериментах *in vitro*.

Целью настоящей работы являлось исследование динамики выхода ионов меди из медной и биметаллической Cu-Ag проволоки, применяемой для изготовления ВМС, в среду, имитирующую биологическую.

Для имитации средней кислотности маточной среды (pH=8,8) [2] в качестве модельного использовали раствор карбоната натрия – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Содержание ионов меди в нем после выдержки проволочных образцов Cu и Cu-Ag определяли методами атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной (АЭС) спектрометрии.

Установлено, что концентрация меди в модельном растворе после выдержки в нем Cu проволоки незначительно отличается по сравнению с Cu-Ag проволокой для одинаковой длительности выдержки, что связано с некоторым различием площадей поверхности меди, открытой в раствор. При выдержке в течение 120 суток величина концентрации одинакова и максимальна: ~0,37 мг/л в исходных растворах, ~2,7 мг/л – после подкисления. Зависимость концентрации Cu от длительности выдержки характеризуется плато с постоянными значениями выхода меди в интервале от 14 до 60 сут. для Cu проволоки и от 10 до 30 сут. для Cu-Ag.

На основании сопоставительного анализа данных, полученных методами ААС и АЭС, можно сделать вывод о несколько более высоком выходе меди в первые 4 месяца использования ВМС с медной проволокой по сравнению с биметаллической Cu-Ag проволокой. Однако для подтверждения данного вывода необходимо проведение дополнительных долгосрочных, длительностью 1-3 года, испытаний.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. ТУ 14401916.02-91 Инструменты и приспособления медицинские, кроме стоматологических и офтальмологических – Введ. 1991-11-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1991.

2. Баранов, И.И. Экология влагалища и воспалительные заболевания половых органов // Гинекология. – 2010. – Т. 12, №3. – С. 4-6.

## ЗАДАНИЕ СВЕРХУПРУГИХ СВОЙСТВ СПЛАВУ Ti-50,8AT.%Ni ПРИ НАНЕСЕНИИ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ TiN ПОКРЫТИЙ

Багрец Д.А.<sup>1</sup>, Рубаник В.В.<sup>1</sup>, Рубаник В.В. мл.<sup>1</sup>, Дородейко В.Г.<sup>2</sup>, Андреев В.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»,

г. Витебск, Республика Беларусь, [ita@vitebsk.by](mailto:ita@vitebsk.by)

<sup>2</sup>ЗАО «Медицинское предприятие «Симург», г. Витебск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», г. Москва, Россия

Основу для создания нового поколения медицинских конструкционных материалов составляют сплавы, характеризующиеся физико-механическими свойствами, близкими к свойствам тканей организма. Традиционные металлические материалы, например, нержавеющая сталь или титан, обладают крайне малыми (0,1-0,5 %) значениями обратимых упругих деформаций, в то время как живые ткани обратимо деформируются на порядок больше [1]. TiNi сплавы, подобно тканям организма, демонстрируют гистерезисную зависимость напряжения от деформации и способны восстанавливать деформацию до 8-10 %. Такое поведение обусловлено уникальными эффектами термомеханической памяти, в основе которых лежат термоупругие мартенситные превращения [2]. Однако, несмотря на успешные клинические испытания *in vivo*, а также положительные тесты *in vitro*, биосовместимость TiNi по-прежнему вызывает споры из-за высокого содержания никеля и возможного его выхода в биологическую среду.

Для снижения либо полного предотвращения диффузии металлических ионов в биосреду применяются различные технологии модификации медицинских материалов, наибольшее распространение среди которых получили методы физического осаждения покрытий из паровой фазы (PVD). Разновидностью PVD является метод конденсации покрытий с ионной бомбардировкой (КИБ), сопровождающийся значительным температурным воздействием на материал подложки. Такое воздействие приводит как к смещению характеристических температур (ХТ) мартенситных превращений TiNi сплавов, так и изменению их упруго-силовых характеристик [3, 4] и может быть использовано для целенаправленного задания функциональных свойств изделиям из TiNi медицинского назначения [5].

**Целью работы** являлось установление закономерностей изменения сверхупругих свойств TiNi сплава при осаждении на его поверхность методом КИБ защитно-декоративных покрытий нитрида титана (TiN).

Для проведения исследований использовали проволоочные образцы сплава Ti-50,8 ат.% Ni производства МАТЭК-СПФ (г. Москва) диаметром 0,5 мм. Осаждение TiN покрытий осуществлялось в течение 5, 15, 30 и 45 мин с нанесением промежуточного подслоя титана ( $t=2$  мин). Методика подготовки поверхности образцов и режимы осаждения подробно изложены авторами [6].

Кинетику и ХТ мартенситных переходов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале от -60 до 60 °С при скорости охлаждения/нагрева 10 °С/мин. Упруго-силовые характеристики определяли по диаграммам трехточечного изгиба в режиме циклирования до деформации 6 % при температурах  $23\pm 2$  и  $37\pm 2$  °С и скорости нагрузки/разгрузки 1 мм/мин.

Исходный материал в состоянии поставки имел слабо выраженные пики перехода  $B2\leftrightarrow R$ , реализуемого в широком температурном интервале (от -43 до 8 °С), что свидетельствует о сильно наклепанном состоянии материала. Начиная со времени осаждения  $t=5$  мин, на калориметрических кривых в исследуемом диапазоне температур появляются четкие пики, соответствующие мартенситным переходам  $B2\rightarrow R$  и  $R\rightarrow B19'$  при охлаждении и  $B19'\rightarrow R\rightarrow B2$  при нагреве; значения характеристических температур этих переходов приведены в табл. 1. Следует отметить, что во всех случаях завершения прямого мартенситного превращения  $R\rightarrow B19'$  в исследуемом диапазоне температур не наблюдалось ( $M_s < -60$  °С). Установлено, что с увеличением времени осаждения, а значит и продолжительности



термического воздействия, ХТ смещались в сторону увеличения, температурный интервал перехода  $B2 \leftrightarrow R$  сужался, а его скрытая теплота росла. Величина гистерезиса превращения варьировалась при этом от 3 до 7 °С.

Таблица 1 – ХТ мартенситных превращений для исследуемого TiNi сплава после осаждения в течение различного времени TiN покрытий

t, мин	Характеристические температуры мартенситных превращений, °С							
	R→B19'		B2→R		B19'→R		R→B2	
	M <sub>H</sub>	M <sub>K</sub>	M <sub>H</sub> '	M <sub>K</sub> '	A <sub>H</sub> '	A <sub>K</sub> '	A <sub>H</sub>	A <sub>K</sub>
2	-	-	4	-30	-	-	-27	11
5	~-50	-	27	9	2	-	16	30
15	~-45	-	33	20	8	22	26	38
30	-34	-	33	26	16	28	31	38
45	-30	-	33	27	20	32	35	38

Как известно, основные функциональные характеристики медицинских изделий из TiNi сплавов непосредственно связаны с их сверхупругими свойствами. Для никелида титана в сверхупругом состоянии диаграмма деформирования имеет флагообразный вид (рис. 1).

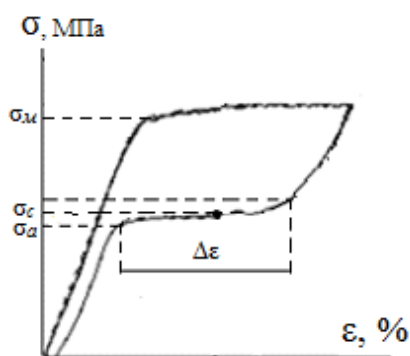


Рисунок 1 – Схема определения функциональных свойств медицинского TiNi сплава по диаграмме трехточечного изгиба

Зависимости фазового предела текучести  $\sigma_m$ , характеристического напряжения  $\sigma_c$  (определяется точкой на середине разгрузочного плато  $\Delta\epsilon$ ) и величины механического гистерезиса  $\Delta H = \sigma_m - \sigma_a$  от времени осаждения TiN покрытий при деформировании на 6 % приведены на рис. 2. Как видно при комнатной температуре значение  $\sigma_m$  при  $t=2$  мин было максимальным (815 МПа) и примерно соответствовало  $\sigma_m$  образца без покрытия. С увеличением времени осаждения с 2 до 15 мин фазовый предел текучести уменьшался; дальнейший рост  $t$  в интервале 15÷45 мин существенных изменений величины  $\sigma_m$  не вызвал – она варьировалась от 530 до 570 МПа (рис. 2а, кривая 1). Причиной изменения фазового предела текучести является смещение ХТ (прежде всего –  $A_K$ ) при осаждении TiN покрытий. Поскольку, начиная с  $t=15$  мин  $A_K \sim 38$  °С, то деформирование проходило, когда материал находился в R-фазе. Этот вывод подтверждается зависимостью величины механического гистерезиса от времени  $t$  (рис. 2а, кривая 3). Линейно возрастающая, она практически совпадала с фазовым пределом текучести для  $t=15$  мин, а сверхупругие свойства могут проявиться только при  $\sigma_m > \Delta H$  [1]. Экстраполяция зависимости  $\sigma_c$  (рис. 2а, кривая 2) на ось абсцисс позволила определить критическое время осаждения TiN покрытия (~20 мин), выше которого разгрузочное плато при циклировании TiNi сплава при комнатной

температуре отсутствовало. В этом случае величина гистерезиса  $\Delta H$  составила 540 МПа и равнялась фазовому пределу текучести.

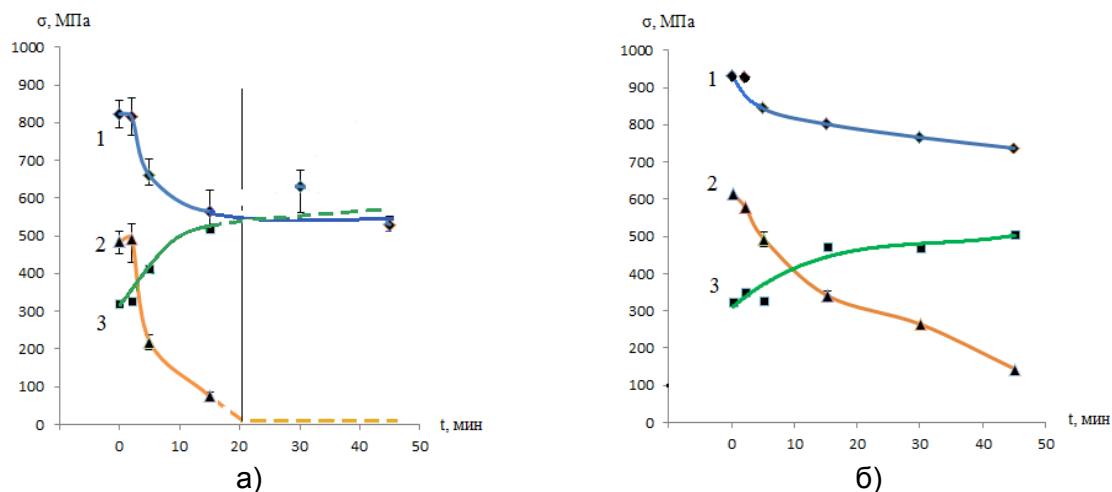


Рисунок 2 – Зависимости характерных напряжений: 1 –  $\sigma_m$ , 2 –  $\sigma_c$ , 3 –  $\Delta H$  при 23 °С (а) и 37 °С (б) проволочных образцов TiNi от времени осаждения TiN покрытия

Для моделирования поведения медицинских изделий – ортодонтических дуг из TiNi сплава – были получены деформационные кривые при температуре человеческого тела, т.е. когда  $T_d \geq A_k$ . Зависимости характерных напряжений от времени осаждения TiN покрытий (рис. 2б) имели вид, подобный рассмотренному выше: для  $\sigma_m$  и  $\sigma_c$  характерно смещение в сторону уменьшения при увеличении  $t$ , в то время как величина  $\Delta H$  возрастала. Причем для всего диапазона  $t$  она не превышала значение фазового предела текучести, т.е. материал деформировался в зоне сверхупругости.

Таким образом, можно констатировать, что за счет изменения времени осаждения TiN покрытий возможно как целенаправленно задавать сверхупругие свойства медицинскому TiNi сплаву, так и сдвигать интервал реализации мартенситных превращений в нем, тем самым варьируя и температурный диапазон срабатывания устройств, изготавливаемых из сплава с памятью формы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
2. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука [и др.]; пер. с японского И.И. Дружинина. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
3. Мартенситные превращения и свойства поверхности никелида титана после ионно-плазменного напыления TiN / В.В. Клубович [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2013. – Т.18, №2. – С. 47-51.
4. Багрец Д.А., Новиков Ю.В., Новиков В.Ю. Волочение проволоки никелида титана с нанесенным слоем нитрида титана // Межд. научн.-практ. конф. «Моделирование в технике и экономике»: сборник материалов, Витебск, 23-24 марта 2016 г. – Витебск, 2016. – С.130-132.
5. Способ изготовления биоинертного изделия из материала с эффектом памяти формы на основе никелида титана: пат. 19507 Республика Беларусь: МПК А 61F 2/86, А 61F 2/94.
6. Функциональные свойства ортодонтических сверхэластичных дуг из никелида титана с защитными покрытиями нитрида титана / Д.А. Багрец, В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл., В.Г. Дородейко // Доклады НАН Беларуси. – 2019. – Т.63, №5. – С. 608-619.

## МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ОБЪЕМНЫХ СЕГНЕТОМАГНИТНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ И ФЕРРИТА НИКЕЛЯ (КОБАЛЬТА)

Шварцман В.В.<sup>1</sup>, Naveed Ul-Haq M.<sup>2</sup>, Lupascu D.C.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Материаловедения, Университет Дуйсбурга-Эссена, Эссен, Германия, [vladimir.shvartsman@uni-due.de](mailto:vladimir.shvartsman@uni-due.de)

<sup>2</sup>Department of Physics, COMSATS University Islamabad, Pakistan

Исследование сегнетомагнитных материалов является в настоящее время одним из наиболее актуальных направлений науки о функциональных материалах. Существование магнитного и электрического упорядочения, а также связь между магнетизацией и поляризацией, так называемый магнитоэлектрический эффект, представляют интерес как со стороны фундаментальной науки, так и с точки зрения возможных применений, например, для создания высокочувствительных датчиков магнитного поля или устройств для сбора энергии электромагнитных полей [1].

Однофазные сегнетомагнитные материалы обычно проявляют магнитоэлектрические свойства при криогенных температурах, при этом величины магнитоэлектрического коэффициента малы для применений [2]. С другой стороны, сегнетомагнитный материал может быть получен «искусственно», путем соединения ферромагнитного и сегнетоэлектрического материалов [3]. В таких композитных сегнетомагнетиках приложение магнитного поля вызывает магнетострикцию ферромагнитного компонента, которая приводит к механическому напряжению на границе раздела фаз. В свою очередь, это механическое напряжение вызывает изменение поляризации в сегнетоэлектрическом компоненте благодаря прямому пьезоэлектрическому эффекту. Таким образом, магнитоэлектрический эффект в сегнетомагнитных композитах является механически опосредованным.

Мы исследовали магнитоэлектрический эффект в объемных композитах, состоящих из материалов на основе титаната бария (сегнетоэлектрик) и ферритов кобальта/никеля (ферритмагнетик) [4-9]. Магнитоэлектрический эффект исследовался как прямыми макроскопическими методами измерения поляризации (магнетизации) в магнитном (электрическом) поле, так и методами сканирующей зондовой микроскопии. Были установлены зависимости магнитоэлектрического коэффициента от магнитного поля, температуры, микроструктуры образцов и относительного содержания магнитной фазы. Было показано, что для динамического магнитоэлектрического эффекта определяющим является не величина магнетострикции, а ее производная по магнитному полю, а также магнитная восприимчивость ферритмагнетика. Поэтому композиты на основе феррита никеля показывают более высокие значения магнитоэлектрического коэффициента (рис.1). Температурные зависимости магнитоэлектрического эффекта демонстрируют максимум вблизи полиморфного фазового перехода между двумя сегнетоэлектрическими состояниями с разной кристаллической структурой. Результаты исследований показали, что этот максимум связан с механическим смягчением сегнетоэлектрического компонента [8].

С помощью силовой микроскопии была изучена зависимость величины локального пьезоэлектрического коэффициента от магнитного поля [9]. Микроскопические измерения позволили оценить изменение магнитоэлектрического эффекта в зависимости от расстояния от границы раздела магнитной и сегнетоэлектрической фаз. Полученные данные хорошо согласуются с механоупругим механизмом магнитоэлектрического взаимодействия. Наиболее интенсивный эффект наблюдается вблизи межфазной границы.

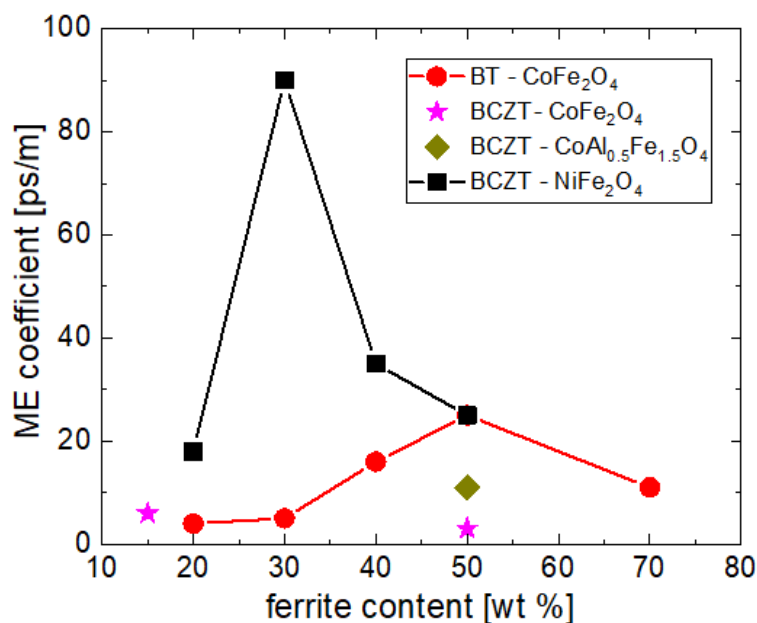


Рисунок 1 -Зависимость магнетоэлектрического коэффициента от относительного содержания магнитной фазы в сегнетомагнитных композитах на основе титаната бария и феррита никеля (кобальта)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, and J. Ryu, *Actuators* 5, 9 (2016).
2. N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* 104, 6694 (2000).
3. C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* 103, 031101 (2008).
4. M. Naveed-UI-Haq, V. V. Shvartsman, S. Salamon, H. Wende, H. Trivedi, A. Mumtaz, and D. C. Lupascu, *Sci. Reports* 6, 32164 (2016).
5. M. Naveed-UI-Haq, V. V. Shvartsman, G. Constantinescu, H. Trivedi, S. Salamon, J. Landers, H. Wende, and D. C. Lupascu, *J. Mater. Sci.* 52, 13402 (2017).
6. M. Naveed-UI-Haq, V. V. Shvartsman, H. Trivedi, S. Salamon, S. Webers, H. Wende, U. Hagemann, J. Schröder, and D. C. Lupascu, *Acta Mater.* 144, 305 (2018).
7. M. Naveed-UI-Haq, S. Webers, H. Trivedi, S. Salamon, H. Wende, M. Usman, A. Mumtaz, V. V. Shvartsman, and D. C. Lupascu, *Nanoscale*, 10, 20618 (2018).
8. M. Naveed-UI-Haq, V. V. Shvartsman, V. Samulionis, M. Ivanov, J. Banys, and D. C. Lupascu, *J. Mater. Sci.* 56, 14678 (2021).
9. H. Trivedi, V. V. Shvartsman, M. S. A. Medeiros, R. C. Pullar, and D. C. Lupascu, *npj Compt. Mater.* 4, 28 (2018).

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ С ПОМОЩЬЮ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА

Ломач М.В.<sup>1</sup>, Рубаник В.В.<sup>1</sup>, Багрец Д.А.<sup>1</sup>, Рубаник В.В. мл.<sup>1</sup>, Вегера И.И.<sup>2</sup>,  
Гайлевич Э.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»,  
г. Витебск, Республика Беларусь, ita@vitebsk.by

<sup>2</sup>ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси»,  
г. Минск, Республика Беларусь

Традиционно задание формы изделиям из сплава с эффектом памяти формы осуществляют с помощью изотермической выдержки при определенной температуре с последующим охлаждением или закалкой [1]. Нагрев при этом может быть как косвенным – в печи, так и прямым – за счет пропуска через изделие электрического тока или иных энергетических воздействий, например, ультразвукового [2].

Применение индукционного нагрева по сравнению с другими видами термической обработки позволяет получить экономию топливно-энергетических ресурсов, обеспечить повышение производительности, улучшение качества и снижение себестоимости обрабатываемых деталей [3]. В связи с этим, перспективным видится исследование параметров мартенситных превращений и функциональных свойств сплавов на основе TiNi, подвергнутых индукционному нагреву.

Для проведения исследований использовали проволоочные образцы никелида титана марки ТН-1 диаметром 2 мм в режиме поставки. Индукционный нагрев образцов осуществляли с помощью комплекса обработки токами высокой частоты на базе ФТИ НАН Беларуси при температуре 800 °С в течение 1,5 мин. Контрольные образцы подвергали термообработке в печи серии ПТ200-02 при температуре 800 °С в течение 10 мин. Кинетику и температуры мартенситных превращений для исследуемых образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Установлено, что после термической обработки как в печи, так и за счет индукционного нагрева мартенситные превращения в TiNi образцах реализуются по схеме B2↔B19'. Значения характеристических температур при этом отличаются в среднем не более чем на 2 °С и составляют: M<sub>н</sub>=26 °С, M<sub>к</sub>=20 °С, A<sub>н</sub>=45 °С, A<sub>к</sub>=54 °С.

Таким образом, индукционный нагрев сплава TiNi позволил достичь сопоставимых параметров мартенситных превращений как и при традиционной термообработке в печи, что открывает перспективы для разработки технологических процессов термической обработки TiNi сплавов, совмещенных с процессом обработки давлением, например волочением, и задания необходимой формы готовым изделиям.

**Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № T21M-060).**

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лихачев, В.А. Эффект памяти формы / В.А. Лихачев, С.Л. Кузьмин, З.П. Каменцева. – Л.: ЛГУ, 1987. – 216 с.
2. Динамика ультразвукового нагрева TiNi сплавов с эффектом памяти формы / В.В. Рубаник [и др.] // Перспективные материалы и технологии: сб. мат. межд. симпозиума. – Витебск, 2015. – С. 320-322.
3. Индукционная термическая обработка в машиностроении: анализ, проблемы и перспективы развития / А.И. Гордиенко, П.С. Гурченко, А.И. Михлюк, И.И. Вегера // Литье и металлургия. – 2010. – С. 140-148.

## ФОРМИРОВАНИЕ ЗАДАННОГО МИКРОРЕЛЬЕФА КАТАНКИ ПЕРЕД ВОЛОЧЕНИЕМ ГИБКИМ ПРОВОЛОЧНЫМ ИНСТРУМЕНТОМ

Григорович К.В.<sup>1</sup>, Платов С.И.<sup>2</sup>, Дема Р.Р.<sup>3</sup>, Витязь П.А.<sup>4</sup>, Басинюк В.Л.<sup>5</sup>,  
Леванцевич М.А.<sup>6</sup>, Латыпов О.Р.<sup>7</sup>

<sup>1</sup>ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, г. Москва, РФ, grigorov@imet.ac.ru

<sup>2</sup>МГТУ им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск, РФ, psipsi@mail.ru

<sup>3</sup>МГТУ им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск, РФ, demarr78@mail.ru

<sup>4</sup>НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, vitiaz@presidium.bas-net.by

<sup>5</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, bats@ncrmm.bas-net.by

<sup>6</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, levancev@mail.ru

<sup>7</sup>МГТУ им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск, РФ, demarr78@mail.ru

Использование гибкого проволочного инструмента для модификации поверхности широко используется как для очистки, так и для нанесения различных покрытий [1-5]. Раннее проведенные исследования [6,7] показали, что использование технологии подготовки поверхности заготовки под волочение с помощью вращающихся металлических щеток позволяет не только качественно удалять окалину, но и снизить усилие волочения за счет формирования более развитого микрорельефа поверхности катанки, чем после травления. Однако при проведении этих экспериментов было замечено, что «риски», образовавшиеся после воздействия гибкого инструмента, не перпендикулярны оси заготовки. Тем не менее, на наш взгляд, при расположении «рисок» ортогонально оси заготовки, должен наблюдаться лучший захват смазочного материала.

Высотные и шаговые характеристики поверхности катанки, обрабатываемой вращающимися металлическими щетками, зависит, в основном, от натяга и от соотношения скоростей вращения щеток и перемещения заготовки (катанки).

Направленность же получаемой шероховатости зависит от угла расположения щеток относительно оси катанки.

Таким образом, для формирования регламентируемого микрорельефа поверхности, обрабатываемой проволочным инструментом, а также для разработки технологии подготовки заготовки к последующему волочению, необходимо учитывать не только натяг и частоту вращения щетки, но и скорость перемещения заготовки, а также угол между осью щетки и осью заготовки.

В связи с вышеизложенным, нами был проведен эксперимент по волочению катанки  $\varnothing$  6,5-8 мм из среднеуглеродистых марок стали с пределом текучести  $\sigma_S = 850-1000$  МПа.

В качестве смазочного материала использовали порошок натрового мыла. Волочение проводили в твердосплавных волоках из сплава ВК 8 с углом рабочего конуса  $14^\circ$ . Усилие волочения рассчитывали по затрачиваемой электродвигателем барабана мощности. Параметры микрорельефа определяли с помощью профилометра-профилографа модели 201.

Поверхность заготовки перед входом в мыльницу обрабатывали четырьмя щетками диаметром 280 мм каждая, расположенными так, чтобы вся поверхность заготовки подвергалась обработке. В данном случае нами были использованы два блока от специально изготовленной опытной установки.

Для обработки использовали щетки с ворсом диаметром 0,3 мм и длиной 60 мм из стали 70, плотность набивки ворса составляла 0,3.

В ходе проведения эксперимента варьировали скорость перемещения катанки (в пределах, предусмотренными технологической инструкцией волочильного стана от 4 до 8 м/с), скорости вращения щеток (с помощью двигателей постоянного тока), угол и расстояние между осями щеток и осью катанки. На рисунке представлен один из вариантов расположения щеток в блоках.

Для сравнения было проведено волочение катанки после травления и нанесения на ее поверхность извести, т.е. без обработки щетками.

Обжатие при волочении составляло 10 %.

В результате анализа экспериментальных данных были получены следующие значения параметров обработки поверхности заготовки с помощью ВМЩ, необходимых для достижения поставленной цели.

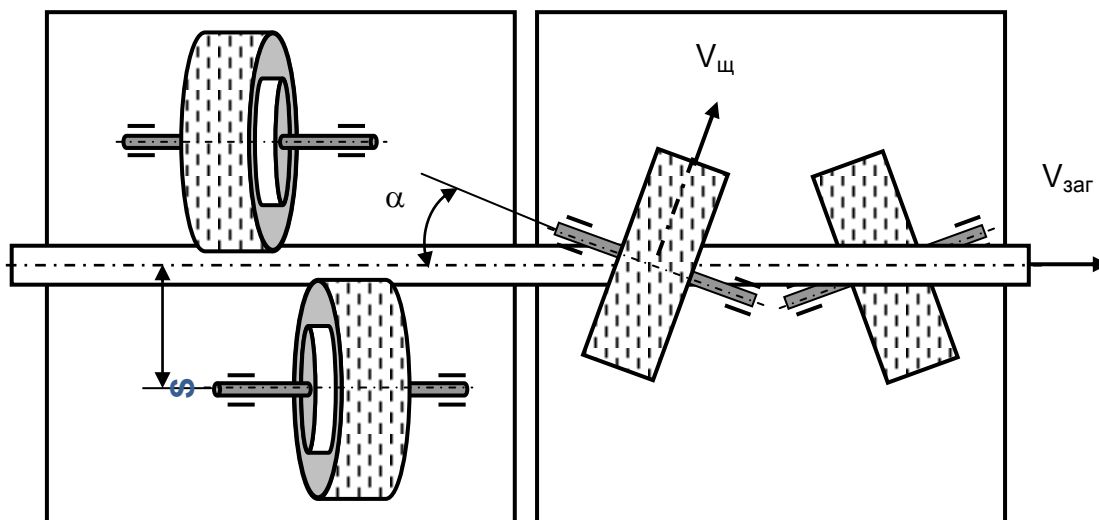


Рисунок - Схема расположения щеток и обработки катанки перед волочением

Отношение линейной скорости каждой из щеток ( $V_{щ}$ ) в зоне контакта с заготовкой к скорости перемещения заготовки ( $V_{заг}$ ) должно лежать в пределах  $V_{щ}/V_{заг} = 4-10$ . Оси вращения щеток необходимо устанавливать под углом  $\alpha$  к направлению перемещения заготовки, при этом  $\alpha = \arcsin(V_{заг}/V_{щ})$ . Кратчайшее расстояние  $S$  между осью каждой из щеток и осью заготовки во время обработки должно быть равным  $R_{щ} + 0,5 \div 0,6R_{заг}$ , где  $R_{щ}$  и  $R_{заг}$  – радиусы щетки и заготовки соответственно.

При таких параметрах обработки на поверхности заготовки формируется микрорельеф со следующими характеристиками:  $R_a = 5-10$  мкм,  $S_m = 100-120$  мкм на базовой длине  $l = 0,8$  мм. В то же время усилие волочения катанки, обработанной таким способом, на 10-15 % ниже, чем при волочении травленной катанки.

Анализ проведенных исследований показал следующее:

- при отношении скорости вращения щеток к скорости перемещения заготовки более 10 наблюдался перегрев поверхности заготовки, что приводило к ухудшению её механических свойств. В свою очередь, при отношении  $V_{щ}/V_{заг}$  менее 4 происходило увеличение усилия волочения (приблизительно на 15%), связанное с тем, что на поверхности заготовки формировался микрорельеф, недостаточный для стабильного захвата смазочного материала в очаг деформации;

- угол  $\alpha$ , зависящий от линейных скоростей щеток и перемещения заготовки, способствовал получению направленного микрорельефа, т.е. риски, формируемые на поверхности заготовки, были перпендикулярны ее оси, это способствовало снижению усилия волочения на 8-10 %;

- при расстоянии от оси щетки до оси заготовки большем  $R_{щ} + 0,6R_{заг}$  наблюдалось увеличение усилия волочения на 4-6 % по причине получения микрорельефа недостаточного для захвата смазочного материала, в то же время при расстоянии меньшем  $R_{щ} + 0,5R_{заг}$  происходил перегрев поверхности заготовки, а также увеличивался износ ворса щеток.

Таким образом, была разработана технология подготовки поверхности катанки  $\varnothing 6-10$  мм к волочению, включающая удаление окалины и формирование регламентированного микрорельефа поверхности, позволяющая снизить усилия

волочения до 15 % по сравнению с усилием волочения катанки, подвергнутой травлению и нанесению подмазочного слоя (извести).

**Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-48-740024.**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витязь П.А., Леванцевич М.А. Работоспособность изделий, плакированных композиционными покрытиями // Перспективные материалы. 2013.- С. 275.

2. Платов С.И., Дема Р.Р., Латыпов О.Р., Белевский Л.С., Леванцевич М.А., Зотов А.В., Пилипчук Е.В., Урцев Н.В. Исследование металлических покрытий, нанесенных вращающимся проволочным инструментом // Сталь. 2020. № 12. С. 56-60.

3. Платов С.И., Дема Р.Р., Зотов А.В. Модель формирования толщины плакированного слоя на деталях пар трения технологического оборудования // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2013. № 1 (41). С. 69-72.

4. Витязь П.А., Леванцевич М.А., Максимченко М.М., Бодрых Т.И., Степанова Л.И. Триботехнические свойства тонких металлических покрытий с наноразмерными наполнителями // Трение и износ. 2004. Т. 25. № 6. С. 593. Переводная версия: Vityaz' P.A., Levantsevich M.A., Maksimchenko N.N., Bodrykh T.I., Stepanova L.I. Triboengineering properties of fine metal coatings with nanofillers // Journal of Friction and Wear. 2004. Т. 25. С. 593.

5. Витязь П.А., Басинюк В.Л., Белоцерковский М.А., Жорник В.И., Комаров А.И., Кукареко В.А., Леванцевич М.А. Применение наноструктурных материалов и активированных методов инженерии поверхности для создания современных объектов техники // Механика машин, механизмов и материалов. 2012. № 3-4 (20-21). С. 46-66.

6. Платов С.И., Терентьев Д.В., Морозов С.А. Волочение катанки и проволоки с регламентируемым микрорельефом поверхности // Производство проката. 2002. № 4. С. 27-28.

7. Морозов А.А., Платов С.И., Терентьев Д.В., Урцев В.Н. Влияние шероховатости катанки на процесс её волочения // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2001. С. 113.



## EFFECT OF ULTRASONIC VIBRATIONS ON THE STRUCTURE REFINEMENT OF THE DUCTILE AND AUSTEMPERED DUCTILE IRON ALLOYS

**Nofal A.<sup>1,\*</sup>, Ahmed M.<sup>1,2</sup>, Bähr R.<sup>2</sup>, Rubanik V.<sup>3</sup>, Kovalko M.<sup>4</sup>, Volochko A.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Department of Foundry Technology, Central Metallurgical Research and Development Institute, Egypt.

<sup>2</sup> Institute of Manufacturing Technology and Quality Management, Otto-von-Guericke-University, Germany.

<sup>3</sup> Institute of Technical Acoustics, National Academy of Science, Belarus.

<sup>4</sup> The Physical-Technical Institute, National Academy of Science, Belarus.

□ Corresponding author: *adelnofal@hotmail.com*

### Abstract

Spheroidal graphite irons (SG-iron) and austempered ductile iron (ADI) alloys are widely used in different industrial sectors. SG iron alloys have a variety of mechanical and physical properties such as fracture toughness, design freedom, castability, cost-effectiveness arising from low melting and pouring temperatures, and good machinability properties [1,2]. Nowadays, the metal casting industry is finding increasing applications for ultrasonic treatment (UST) due to both economic as well as technological aspects such as energy efficiency and environmental friendliness together with the ability to reach the finest possible grain size without using special harmful additions. The main idea of using UST is to apply some dynamic action onto the molten metal to improve the final properties of the materials. This would explain why many researchers devoted their efforts to study the effect of UST on different light alloys, especially aluminum alloys [3–8]. However, this is not the case in the iron and steel alloys, , just very few researches were conducted to apply the UST in molten iron and steel [9–13].

Accordingly, the purpose of this investigation was to produce SG irons and ADI alloys with an extremely ultrafine graphite and ausferrite structure by using ultrasonic treatment technology (UST) during solidification of the molten metal. This approach seems easier to implement than the thermomechanical treatment and more economic than performing very long austempering time [14–17]. The experimental setup is shown in Figure 1. The melting and casting process of this investigation were made using a medium frequency 5-Kg induction furnace. The main raw materials used to give the final chemical composition were 40% steel scrap and 60% high purity pig iron-HPPI (Sorel metal). The chemical composition of the charge materials as well as the final chemical composition of the produced castings are indicated in table 1. The ultrasonic system with potential power of 1 KW with a 20 kHz frequency had been used for the molten iron treatment. A thermal resistant sonotrode with 20 mm-diameter was used. The sonotrode was preheated at 400 °C using a vertical tubular furnace to avoid the thermal shocking when contacting with the molten metal and to obviate an extremely fast cooling at the tip area. During UST, the sonotrode was positioned in the center of the graphite mold and deepened 30 mm from the top of the mold. The recorded ultrasonic power was approx. 700 W and the measured peak to peak amplitude was 20 µm.

Table 1 - Chemical composition of the raw materials and the investigated iron

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ti	Fe
<b>S.G iron</b>	3.65	2.52	0.29	0.0236	0.0158	0.024	0.01	0.032	Bal.

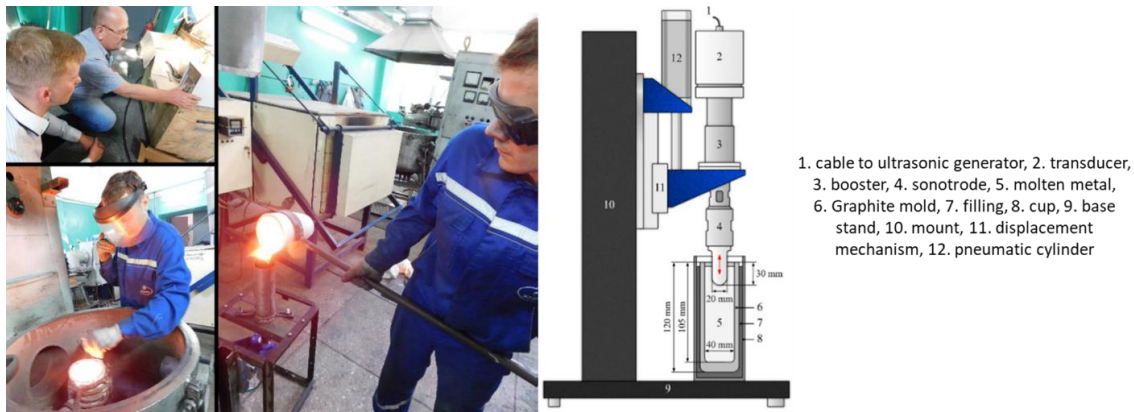


Figure 1 - Controlling the ultrasonic parameters, melting, and casting under ultrasonic field using the available facilities at PhTI.

The metallographic analysis of the newly developed SG iron alloy showed an extremely ultrafine graphite structure. The graphite nodules diameter ranged between 6 to 9  $\mu\text{m}$  with total nodule count ranging between 900 to more than 2000  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ . In addition, fully ferritic matrix was observed in all UST SG irons (see Figure 2).

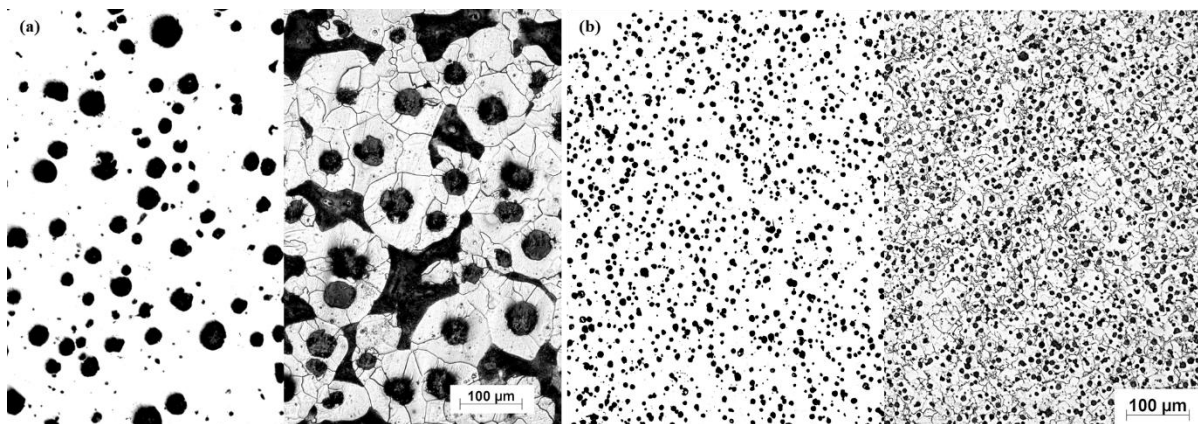


Figure 2 - Non-etched and etched microstructures obtained from the SG iron samples, (a) static condition and (b) UST condition

Moreover, different austempering heat treatment cycles were performed to produce several grades of ADI alloys. The kinetics of transformation during austempering were also studied using a high accuracy quenching dilatometry. As illustrated in Figure 3, the dilatometry studies for the developed ADI alloys showed that the time required for the completion of the ausferrite formation in UST alloys was four times shorter than that required for statically solidified SG irons.

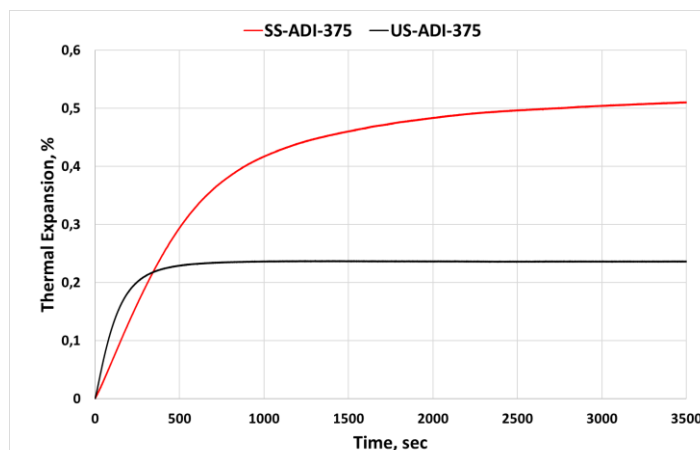


Figure 3 - The dilatometry curve of the different investigated samples austempered at 375 °C, SS: conventional solidification sample, US: ultrasonic treated sample.

SEM micrographs for the ADI alloys showed an extremely fine and short ausferrite structure together with small austenite blocks in the matrix. A dual phase IADI alloy was also produced by applying partial austenitization heat treatment in the intercritical temperature range, where the austenite + ferrite + graphite phases coexist. In dual phase IADI alloy, it was established that introducing free ferrite in the matrix would provide additional refinement for the ausferrite (see Figure 4).

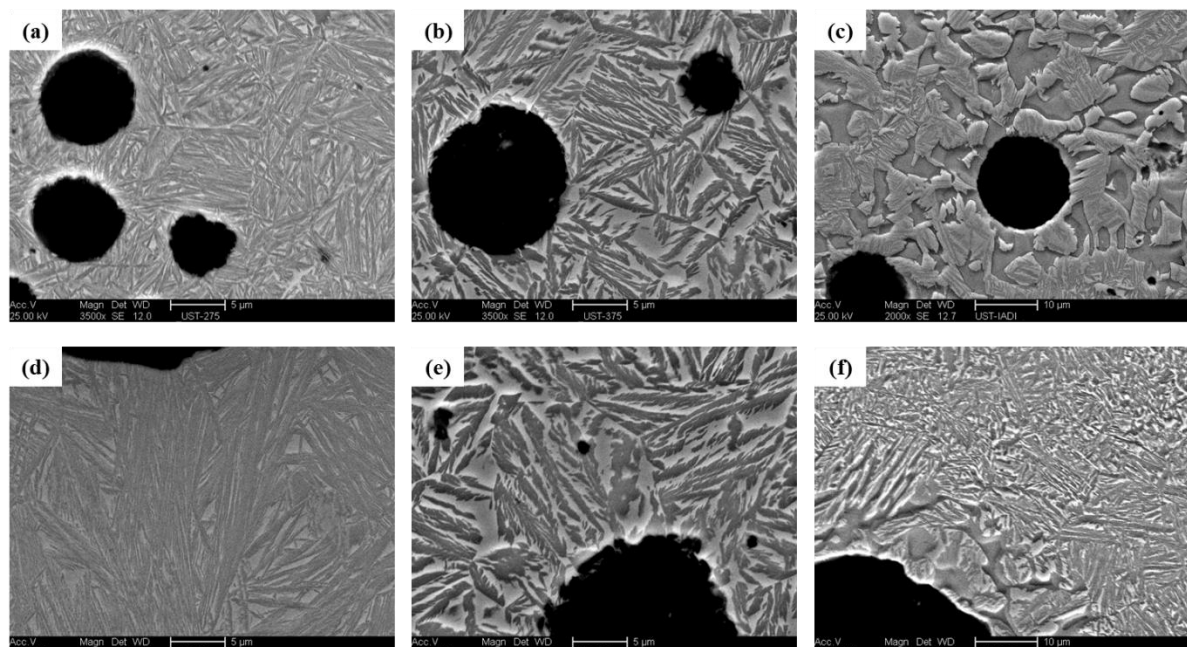


Figure 4 - SEM micrographs of different ADI samples, (a) ADI-275-US, (b) ADI-375-US, (c) IADI-US, (d) ADI-275-SS, (e) ADI-375-SS, (f) IADI-SS, US: ultrasonic treated sample, SS: static solidification sample.

### **Acknowledgment**

***This work was conducted under the frame of scientific collaboration between the Academy of Scientific Research and Technology (ASRT), Egypt and the National Academy of Sciences (NAS), Belarus under the project title, Development of Casting Alloys and Processes.***

### REFERENCES

1. Nofal, A. Advances in the metallurgy and applications of ADI. *Journal of Metallurgical Engineering (ME)* 2013, 2, 1–18.
2. Labrecque, C. Review ductile iron: fifty years of continuous development. *Canadian Metallurgical Quarterly* 1998, 37, 343–378, doi:10.1016/S0008-4433(98)00031-7.
3. Lebon, G.S.B.; Tzanakis, I.; Pericleous, K.; Eskin, D.; Grant, P.S. Ultrasonic liquid metal processing: The essential role of cavitation bubbles in controlling acoustic streaming. *Ultrason. Sonochem.* 2019, 55, 243–255, doi:10.1016/j.ultsonch.2019.01.021.
4. Eskin, D.G.; Tzanakis, I.; Wang, F.; Lebon, G.S.B.; Subroto, T.; Pericleous, K.; Mi, J. Fundamental studies of ultrasonic melt processing. *Ultrason. Sonochem.* 2019, 52, 455–467, doi:10.1016/j.ultsonch.2018.12.028.
5. Eskin, D.G. Ultrasonic processing of molten and solidifying aluminium alloys: overview and outlook. *Materials Science and Technology* 2017, 33, 636–645, doi:10.1080/02670836.2016.1162415.
6. Wang, S.; Guo, Z.P.; Zhang, X.P.; Zhang, A.; Kang, J.W. On the mechanism of dendritic fragmentation by ultrasound induced cavitation. *Ultrason. Sonochem.* 2019, 51, 160–165, doi:10.1016/j.ultsonch.2018.10.031.

7. Srivastava, N.; Chaudhari, G.P. Grain refinement in ultrasonicated binary aluminium alloys. *Journal of Crystal Growth* 2020, 532, 125415, doi:10.1016/j.jcrysgr.2019.125415.
8. Chen, G.; Yang, M.; Jin, Y.; Zhang, H.; Han, F.; Chen, Q.; Zhao, Z. Ultrasonic assisted squeeze casting of a wrought aluminum alloy. *Journal of Materials Processing Technology* 2019, 266, 19–25, doi:10.1016/j.jmatprotec.2018.10.032.
9. Yoshiaki, O.; Goro, A.; Susumu, T.; Akira, S.; Hideki, H.; Keiji, N. Effects of Ultrasonic vibration on solidification structures of cast iron. *The Journal of The Japan Foundrymen's Society* 1995, 67, 325–330, doi:10.11279/imon.67.5\_325.
10. Zhang, X.; Kang, J.; Wang, S.; Ma, J.; Huang, T. The effect of ultrasonic processing on solidification microstructure and heat transfer in stainless steel melt. *Ultrason. Sonochem.* 2015, 27, 307–315, doi:10.1016/j.ultsonch.2015.05.041.
11. Yoshida, I.; Ohson, H. Effect of ultrasonic vibration on the metallurgical properties of steel. *J. Phys. Colloques* 1981, 42, C5-1153-C5-1158, doi:10.1051/jphyscol:19815178.
12. Kang, J.; Zhang, X.; Wang, S.; Ma, J.; Huang, T. The comparison of ultrasonic effects in different metal melts. *Ultrasonics* 2015, 57, 11–17, doi:10.1016/j.ultras.2014.10.004.
13. Voigt, R.; Lynch, P.; Grenko, T. Cast Iron Solidification with Non-Contact Acoustic Stimulation. *Inter Metalcast* 2009, 3, 79–86, doi:10.1007/BF03355461.
14. Panneerselvam, S.; Putatunda, S.K. Processing of Nanostructured Austempered Ductile Cast Iron (ADI) by a Novel Method. *Int J Metall Met Phys* 2018, 3, 1–11, doi:10.35840/2631-5076/9220.
15. Soliman, M.; Nofal, A.; Palkowski, H. Alloy and process design of thermo-mechanically processed multiphase ductile iron. *Materials & Design* 2015, 87, 450–465, doi:10.1016/j.matdes.2015.07.159.
16. Soliman, M.; Ibrahim, H.; Nofal, A.; Palkowski, H. Effect of thermomechanical processing parameters on phase transformation and hardness of dual matrix ductile iron. *International Journal of Cast Metals Research* 2016, 29, 79–84, doi:10.1179/1743133615Y.0000000037.
17. Soliman, M.; Nofal, A.; Palkowski, H. Effect of Thermo-mechanical Processing on Structure and Properties of Dual-Phase Matrix ADI with Different Si-Contents. *Inter Metalcast* 2020, 14, 853–860, doi:10.1007/s40962-020-00477-4.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Afanasyev V.P.	346	Sokolov D. F.	105
Ahmed M.	449	Sokolov S. F.	105
Atkinson I.	196	Urbanovich V.S.	346
Badea C.I.	196	Varzaneh A.G.	267, 304
Bähr R.	449	Vasilyev A. A.	105
Banzo F.	196	Vicente Á.	141
Bikbaev R.	313	Vieira D.E.L.	422
Burada M.	196	Vieira J.M.	422
Calderon Moreno J.	196	Vinogradova M.	141
Cardoso J.P.V.	422	Vityaz P.A.	346
Constantin I.	196	Volochko A.	449
Constantin V.	196, 199	Wang J.T.	396
Demidenko O.	199	Yanushkevich K.	199
Donath C.	196	Zhivulka A.	199
Filippov G. A.	125	Аббасов К.Т.	376
Golubkov N. A.	105	Абдуллаев Н.А.	247, 250
Grigoriev S.V.	346	Абдухакимов М.К.	74
Jayachandran S.	116, 313	Аксёнова К.В.	60
Kalganov V.	313	Алдошин С. М.	193
Kameli P.	267, 304	Алигулиева Х.В.	247
Karaseva U.	313	Алиев А.М.	267, 304
Klyatskina E.	141	Алиев З.С.	247
Kovalko M.	449	Алимов И.А.	272, 294
Liu Y.	396	Амирасланов И.Р.	247
Lupascu D.C.	443	Анашкина Н.Е.	134, 184, 185
Mani Prabu S. S.	116, 313		212, 310, 314, 440
Manikandan M.	116	Андреев В. А.	323
Milián L.	141	Анофриев В.А.	182
Mishin V. M.	125	Антанович А.А.	227
Mishin V. V.	125	Антонов А.С.	182
Mitrica D.	196	Аплевич А.В.	262
Naveed Ul-Haq M.	443	Аршинов К.И.	84
Neacsu E.I.	196, 199	Астрашэ Е.В.	37
Nodirmatov E.Z.	264	Афонилова Н.С.	15
Nofal A.	449	Ашимбаев Д.А.	420
Olaru M.T.	196	Бабанлы М.Б.	247
Padilla D.	141	Бабачанах И.В.	344
Palani I.A.	116, 313	Багрец Д.А.	439, 440, 445
Pashkevich Yu.G.	422	Бадалова З.И.	250
Popescu A.M.	196	Базалеева К.О.	122
Rajamatov O. T.	264	Базлов А.И.	150, 286
Rubanik O.E.	422	Балабанов В.К.	344
Rubanik V.	449	Балакирев Э.В.	122
Rubanik V.V.jr.	422	Балыбин Д.В.	336
Sahu Anshu	116	Баран Л.В.	187
Salak A.N.	422	Барачевский В.А.	193
Sarsari I. A.	304	Барилюк Д.В.	354
Sarsari I.	267	Басинюк В.Л.	446
Segovia F.	141	Батдалов А.Б.	304
Shalini Singh	313	Батраев И.С.	156
Shermatov J. Z.	264	Белоцерковский М.А.	166
Shilin A.D.	422	Белявин К.Е.	166
Shilo A.V.	422	Беляев С.П.	116, 301, 302
Shipilo N.V.	346		303, 312, 313, 314

Березнер А.Д.	336	Горнакова А.С.	15, 17
Берендеев Н.Н.	88, 211	Гостевская А.Н.	21
Бетехтин В.И.	268	Грачев В.П.	193
Бикбаев Р.М.	116	Грачева Н.А.	375
Бледнова Ж.М.	357	Грачёва Н.А.	394
Блинова Е.Н.	128	Григорович К.В.	446
Бобров А.А.	210, 211	Григорчик А.Н.	37
Бобровский В.В.	84	Григорьев М.В.	288, 292, 296
Болдин М.С.	421	Григорьева Т.Ф.	153, 156, 163
Бондарева С.А.	184, 185		180
Борисенко Д.Н.	7	Громов В.Е.	30, 31, 32, 33
Борисенко Е. Б.	7, 10		57, 60, 307
Босак Н.А.	187	Грязнов М.Ю.	88
Бражник П.С.	344	Гулямов Г.	62
Браиловский В.	117, 310	Гундеров Д.В.	150
Брановицкий А.М.	241	Гусаков Г.А.	40, 168
Бузник В.М.	232	Гусаров С.В.	208
Бунин И.Ж.	134	Гусев А.А.	235
Бурховецкий В.В.	431	Гусев О.К.	409
Бутько В.Г.	235	Данилов Д.В.	327
Бушинский М.В.	187, 216	Данилова-Третьяк С. М.	230
Валиев Р.З.	205	Девоино О. Г.	43, 131
Варюхин В.Н.	277	Девяткина Е.Т.	153, 156, 163
Васильковская М.А.	368	Делендик М.Н.	82
Васюков В.М.	190	Дема Р.Р.	446
Вегера И.И.	445	Дементьев В.А.	241
Велигжанин А.А.	298	Демидова Е.С.	302, 303
Веремейчик А.И.	376, 379	Демьянов С.Е.	53
Виноградов А.Ю.	317	Деркач М.А.	310
Витязь П.А.	446	Джафарли К.М.	250
Власова К.Ю.	224	Дильмиева Э.Т.	344
Военнов А.В.	402	Дмитриевский А.А.	190
Волков Г.А.	431	Дородейко В.Г.	439, 440
Волкова Г.К.	65	Дорошенко А.В.	184
Володько С.С.	272, 294	Дроздов Б.В.	344
Волочко А.Т.	102, 243	Дроздов М.Н.	76
Воробей Р.И.	409	Дубинский С.М.	117
Воронов М.В.	331	Дудина Д.В.	156
Восмериков С.В.	153, 156, 163	Дьяконов Д.Л.	20
Вьюненко Ю.Н.	360, 398, 412	Евсеева Л. Е.	230
	431	Егоров А.Р.	437
Габриелян А.Х.	314	Еникеев Н.А.	97
Гайлевич Э.В.	445	Жадько М.А.	119
Галкин С. П.	310, 323	Жарин А.Л.	406, 409
Гамзатов А.Г.	267, 304	Желтов М.А.	190
Гангало А.Н.	65	Живулько А.М.	262
Ганин С.В.	68	Жигачева Д.Г.	190
Гапурова О.У.	74	Заворотнев Ю.Д.	110
Герасименко А.В.	232	Загуляев Д.В.	57
Герман И.В.	344	Зайков В.А.	341
Глезер А.М.	20, 298, 374	Занаева Э.Н.	286
Гнесин Б. А.	10	Зарбалиев М.М.	259, 262
Гнутенко Е.В.	144	Затульский Г.З.	412
Головчан А.В.	326	Зверев В.Н.	247
Гончаров В.К.	40	Зверев Г.А.	232
Гориченко С.Ф.	82	Зеленин В.А.	102

Зименкова Т.С.	344	Конопацкий А.С.	224, 354
Зубков А.И.	119	Константинов С.В.	341
Ибатуллин И.Д.	219	Копылов В.И.	210, 211
Иванов А.А.	187, 314	Коржов В.П.	269, 274
Иванов Д.В.	182	Кормышев В.Е.	307
Иванов К.А.	289	Костюкович Г.А.	425
Иванов Ю.Ф.	57, 60, 307	Кошелев В.А.	182
Ильичев М.В.	108	Кошкидько Ю.С.	267
Иноуэ А.	286	Красников В.С.	93, 176
Исмаилов М. Г.	259, 262	Крень А.П.	82, 144
Кавалла Р.	280	Криворучко А.В.	298
Кадомцев А.Г.	268	Кривошеев С.И.	333
Казанкин В.А.	34	Критченков А.С.	437
Казанкина Е.Н.	34	Критченков И.С.	437
Каланда Н.А.	53	Крюков Р.Е.	213
Калашников В.С.	327	Кудряшова А.А.	117, 310
Калганов Д.В.	312	Кузей А.М.	137
Калынов Д.С.	425	Кузнецов А.В.	71
Камаев А.О.	431	Кузнецов Д.Д.	327
Каманцев А.П.	267, 344	Кузнецов Р.В.	307
Камынин А.В.	344	Кузнецова Е.И.	327
Капленко В.С.	159	Кулак М.М.	174, 301, 312
Кардаполова М.А.	43	Курапов Г.В.	357
Карелин Р.Д.	184, 212, 280	Куренков П.В.	344
Каримов С.К.	95	Куриленок А.А.	166, 177
Карпухин Д.А.	344	Курушкин Д.В.	431
Касимцев А.В.	272, 294	Курявый В.Г.	232
Кахраманов К.Ш.	250	Лаврентьев М.Г.	331
Кахраманов С.Ш.	250	Лайшева Н.В.	212
Кашевич И.Ф.	434	Лалетин В.М.	363, 366, 388
Каюмова Э. М.	349		391
Каюмова Э. М.	352	Лановский Р.А.	216
Киселев А.Ю.	431	Ланцев Е.А.	330
Киселев К.Ю.	288	Лапатко П.Ю.	262
Киселева Т.Ю.	180	Лапковский А.С.	43
Классен Н.В.	256	Лапотко Н.В.	264
Клевцов Г.В.	205	Ларюхин В.С.	344
Клевцова Н.А.	205	Латыпов О.Р.	446
Ковалев А.П.	33	Латыпов Ф.Т.	176
Ковалев К.Л.	344	Латышевич Д.Н.	439
Ковалева С.А.	156	Лебединский Ю.А.	241
Коваленко В.В.	21	Леванцевич М.А.	446
Ковалько М.С.	243	Лецко А.И.	153
Коджаспиров Г.Е.	68	Лещенко В. Г.	230
Коледов В.В.	344, 404	Либман М.А.	128
Коледов В.В.	326	Ливанова Н.О.	108
Коледов В.В.	327	Линдеров М.Л.	205
Колесников Н.Н.	7	Лихницкий К.В.	210
Колесников С.А.	227	Логунова О.В.	371
Колобов Ю.Р.	268	Лозенко В.В.	264
Колыванов Е.Л.	256	Ломач М.В.	445
Комаров А.И.	177, 221	Лопатко Н.В.	326
Комаров В.С.	280, 328	Лосенко Д.С.	402
Комаров В.А.	420	Лошаченко А.С.	327
Комаров Ф.Ф.	341	Лукасов М.С.	68
Комарова А.Р.	371	Лукашевич К.Е.	310, 323

Лукиянчук И.В.	232	Нижельский И.С.	344
Лупанов В.Г.	375	Никитин А.В.	216
Луц А.Р.	219	Никифорова И.В.	439
Луценко Е.В.	119	Николаев В.И.	418
Луцко Н.И.	43, 131	Николаев Д.Н.	202
Ляхов Н.З.	153, 156, 163	Николаев Е.В.	185
Магазинов С.Г.	333	Николаева К. В.	230
Магамедова С.Г.	289	Носковец А.А.	412
Майер А.Е.	93, 176, 375	Нохрин А.В.	88, 210, 211
	394		330
Майер П.Н.	375	Овчинников Е.В.	425, 428
Макаренко И.В.	13	Овчинников П.Н.	190
Макаренко Л.В.	13	Одинцова Г.В.	268
Макоед И.И.	264, 382	Одринский А.П.	315
Максимова Д.С.	227	Онысько С.Р.	376
Малашенко В.В.	277	Опра Д.П.	232
Малашенко Т.И.	277	Орда Д. В.	177
Маликина Т.Д.	368	Орлова Т.С.	97
Маликов А.Д.	371	Осинская Ю. В.	289
Малинецкий Г.Г.	344	Остапчук Е.О.	296
Малушин Н.Н.	33	Острик А.В.	202
Малютина-Бронская В.В.	187	Остропико Е.С.	333
Мамедов Н.Т.	247	Павлов А.Д.	232
Мамедова И.А.	250	Пайзуллаханов М.- С. С.	264
Манохин С.С.	268	Палчаев Д.К.	344
Мантыцкая О.С.	216	Пантелеев К.В.	406, 409
Маркидонов А.В.	21	Пантелеенко Ф.И.	49
Маркова Г.В.	294, 371	Панченко В.П.	331
Марукович Е.И.	46	Пархоменко М.С.	150
Матлин М.М.	34	Пастушонок С.Н.	216
Махутов Н.А.	13	Патоцкий Д.А.	90
Мацулевич О.В.	144	Пахомов Г.Л.	76
Маширов А.В.	326, 327	Пахомов М.А.	85
Мелехин Н.В.	88	Пашкевич Ю.Г.	437
Мельник Н.Ю.	102	Пеклич А.С.	402
Мерсон Д.Л.	317	Перегудов О.А.	307
Мерсон Е.Д.	317	Перкас М.М.	184
Метлов Л.С.	110	Пермякова И.Е.	171
Микитевич В.А.	409	Петров А.О.	344
Милькова Д.А.	286	Петрова С.А.	156
Мироненко Р.Е.	357	Петрова-Буркина О.А.	415, 418
Митюк В.И.	326		437
Мозжаров С.Е.	434	Петровский В. Н.	128
Моисеенко А.Н.	159	Петросян С.Г.	147
Молокеев М.С.	288	Пигалева И.Н.	205
Морозов Е.В.	404	Пилипчук А. П.	131
Московский С.В.	30	Пименов Е.В.	128
Муравьев С.И.	398	Пинчук Т.И.	428
Мурашкин М.Ю.	97	Пискунов А.В.	88
Мурашов А.А.	330	Платов С.И.	446
Мусабилов И.И.	326	Плужников С.Н.	336
Мягих П.Н.	317	Плужникова Т.Н.	336, 338
Нагичева Г.С.	88	Поболь И.Л.	159
Нарыкова М.В.	268	Подболотов К.Б.	208
Наумова Е.А.	184	Поддубная Н.Н.	363, 366, 382
Нечаев А.И.	320		385,388, 391



Подорожня И.В.	90	Смаковский М.С.	71
Покоев А.В.	281, 289	Сметанина К.Е.	330
Полевой Е.В.	60	Смирнов В.В.	398
Полтавец В.Н.	344	Соболь В.Р.	264, 382, 385
Полуянов В.А.	317	Соснин К.В.	29
Полякова К.А.	328, 420	Сосновский И. А.	177, 166
Попов А.А.	421	Станкевич С.М.	388
Попова Д.В.	224	Стеценко А.В.	46
Почетуха В.В.	30, 31, 32	Стеценко В.Ю.	46
Прокофьев С.И.	15, 100	Столяров В.В.	85
Прокошкин С.Д.	117, 280, 310 323, 354	Страумал Б.Б.	15, 17
Пронин С.Ю.	29	Сундеев Р.В.	20, 185, 298
Протасеня Т.А.	144	Сурицкий К.Д.	281
Прохоров Д.В.	269, 274	Сурсаева В.Г.	23, 26
Пузырёв М.В.	40	Суховерхов С.В.	232
Пульнев С.А.	418	Сысоев А.Н.	88
Пчельников П.А.	302, 303	Сысоев М.А.	344
Рахимова У.Дж.	51	Сятковский А.И.	360, 398
Реснина Н.Н.	116, 301, 302 303, 312, 313, 314	Табачкова Н.Ю.	331
Римский Г.С.	264	Талако Т.Л.	153, 163
Рогачев С.О.	184, 185	Таташев А.Г.	283
Родионов Е.С.	375, 394	Теплякова Т.О.	224
Романов Д.А.	29, 30, 31 32, 33	Терентьев А.В.	330
Романюк А.С.	221	Терентьев Ю.А.	344
Рубаник В.В. мл.	301, 312, 415 418, 437, 440, 445	Терешко Н.В.	216
Рубаник В.В.	301, 312, 396 415, 418, 437 439, 440, 445	Тимонина А.В.	7
Рубанникова Ю.А.	307	Тимофеева И.И.	368
Русейкина А.В.	288, 292, 296	Тихомирова Е.А.	68
Русинов П.О.	357	Ткаченко В.М.	65
Рыклина Е.П.	420	Ткаченко И.А.	232
Рябенко Е.И.	274	Токарь А.А.	185
Савенков Г. Г.	71	Томашевская Е.Ю.	110
Савченкова Ю.С.	283	Томчук А.А.	20
Садьков Д.И.	97	Травкин В.В.	76
Сазонов М.И.	376	Тюрин А.И.	15
Салак А.Н.	437	Тюрьков М.Н.	205
Самвелов А.В.	344	Тюфтяев А.С.	108
Сардарова Н.Г.	262	Тявловский А.К.	406
Сардарова Н.С.	259	Тявловский К.Л.	406
Саркисян С.О.	79	Убыйвовк Е.В.	150
Сафонов А.А.	344	Удалова Т.А.	153
Сафронов Д.А.	68	Урбанович В.С.	368
Свистун А.И.	406	Устинов А.М.	57
Сдобняков Н.Ю.	182	Устинов А.Ю.	232
Семёнов В.Н.	26	Федоров В.А.	336, 338
Сенникова Л.Ф.	65	Федотов А.К.	253
Серебрякова А.А.	57	Федотов Д.Ю.	336, 338
Сидоров В.А.	49	Федотова Ю.А.	253
Скуратова Т.Б.	398	Фесенюк М.В.	205
Слободюк А.Б.	232	Филимонов В.А.	137
		Филиппов Г.А.	108
		Филиппов Д.А.	366, 388 391
		Филиппова В.П.	128
		Филяков А.Д.	29
		Фомин Е.В.	93

Фонгратовски С.В.	344	Чуракова А. А.	349, 352
Хабарова И.А.	134	Чурюмов А.Ю.	286
Хайдаров Р.Р.	74	Шавров В.Г.	26, 327, 344, 404
Ханаев В.М.	431	Шадрина Я.С.	210, 211
Хапов А.С.	402	Шалимова А.В.	298
Харченко А.А.	253	Шамсутдинов А.Ш.	320
Хаткевич В.М.	184, 185	Шандрюк Г.А.	327
Хачатрян А.М.	147	Шарафутдинов М.Р.	163
Хачатурова Т.А.	235	Шаронов Г.В.	168
Хвисевич В.М.	376	Шварцман В.В.	443
Хеук М.В.	376	Шевченко А.А.	187
Хизриев Ш.К.	304	Шелест В.В.	113, 238
Хина Б.Б.	174	Шеляков А.В.	302, 303
Хлопков Е.А.	398, 431	Шереметьев В. А.	117, 310, 323
Хмелев А.А.	49	Шерина Ю.В.	219
Хмелевская И.Ю.	280	Шернаев А.Н.	62
Ховайло В.В.	304	Шилло С.В.	344
Хоник В.А.	298	Шило А.В.	437
Хорт Н.А.	208	Шинкевич В.О.	292
Хрипливец И.А.	5	Шипалов Д.А.	221
Христов А.В.	113	Шманай Е.Е.	253
Хридохин Н.А.	296	Шурыгина Н.А.	20, 128
Хроль И.Н.	90	Шут В.Н.	434
Царенко Ю.В.	396	Щербак Г.В.	330
Цветкова Е.В.	122	Эгамов М.Х.	51
Цебрук И.С.	256	Эйсымонт Е.И.	428
Целищев Ю.Г.	320	Юдин С.Н.	272, 294
Цыбуля С.В.	163	Юлдашев А.Б.	74
Чекан Н.М.	425	Юсупов В.С.	184, 185, 280
Чеканов С.В.	402	Яковлев А.В.	338
Чепела Д.В.	301, 312	Якубовская С.В.	137
Червинский Д.А.	238, 113	Якупов Д.Ф.	57
Черетаева А.О.	20	Янкевич С.Н.	90
Чернышев В.А.	288, 292	Янусов В.А.	84
Чернявская Н.В.	431	Янушкевич К.И.	259, 262, 264 382, 385, 388
Черняева Е.В.	360	Ярков И.Ю.	331
Чобот А.Н.	216	Ярмолич М.В.	53
Чобот Г.М.	187	Яшина М.В.	283
Чувильдеев В.Н.	210, 211, 421		
Чумаков А.Н.	187		

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Хрипливец И.А.</b> ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛОС СДВИГА В ОБЪЕМНОМ АМОРФНОМ СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ ZR	5
<b>Борисенко Е.Б., Борисенко Д.Н., Тимонина А.В., Колесников Н.Н.</b> ФАЗОВЫЕ И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВОВ	7
<b>Борисенко Е. Б., Гнесин Б. А.</b> РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТАРЕНИЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ KCl	10
<b>Махутов Н.А., Макаренко И.В., Макаренко Л.В.</b> ПРОЦЕССЫ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ВБЛИЗИ КОНТУРА РАЗНОНАПРАВЛЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОЛЕ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ	13
<b>Горнакова А.С., Прокофьев С.И., Афоникова Н.С., Тюрин А.И., Страумал Б.Б.</b> ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ И КВД НА ТВЕРДОСТЬ И МОДУЛЬ УПРУГОСТИ СПЛАВА Ti-2.2 ВЕС.% Fe	15
<b>Горнакова А.С., Страумал Б.Б.</b> ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ И КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ Ti-Fe	17
<b>Шурыгина Н.А., Черетаева А.О., Глезер А.М., Дьяконов Д.Л., Сундеев Р.В., Томчук А.А.</b> ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОСЛЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ В ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОМ ТИТАНЕ	20
<b>Гостевская А.Н., Маркидонов А.В., Коваленко В.В.</b> МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ	21
<b>Сурсаева В.Г.</b> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТЕПЕНИ УЧАСТИЯ ГРАНИЦ ЗЁРЕН В ПРОЦЕССЕ РОСТА ЗЁРЕН	23
<b>Сурсаева В.Г., Семёнов В.Н.</b> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТЕПЕНИ УЧАСТИЯ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ В ПРОЦЕССЕ РОСТА ЗЁРЕН	26
<b>Соснин К.В., Романов Д.А., Пронин С.Ю., Филяков А.Д.</b> ТЕСТОВОЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОЕ НАПЫЛЕНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ	29
<b>Московский С.В., Почетуа В.В., Романов Д.А., Громов В.Е.</b> ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОЕ ПОКРЫТИЕ СИСТЕМЫ WC-AG-N ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО -ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ И АЗОТИРОВАНИЯ: СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА	30

<b>Почетуха В.В., Романов Д.А., Громов В.Е.</b> ПОКРЫТИЕ Ag-Ni-N, СФОРМИРОВАННОЕ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ НА МЕДИ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	31
<b>Романов Д.А., Почетуха В.В., Громов В.Е.</b> ПОКРЫТИЕ СИСТЕМЫ SnO <sub>2</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ag-N, СФОРМИРОВАННОГО НА МЕДИ КОМПЛЕКСНЫМ МЕТОДОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	32
<b>Малушин Н.Н., Ковалев А.П., Романов Д.А., Громов В.Е.</b> НАПЛАВКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ ТЕПЛОСТОКИХ СТАЛЕЙ ВЫСОКОЙ ТВЕРДОСТИ	33
<b>Матлин М.М., Казанкин В.А., Казанкина Е.Н.</b> ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЬ ПРЕДЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	34
<b>Астрашб Е.В., Григорчик А.Н.</b> АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ Al И Ni-Cr-Al ПСЕВДОСПЛАВОВ, НАПЫЛЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ	37
<b>Гончаров В.К., Гусаков Г.А., Пузырёв М.В.</b> ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНОГО УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ	40
<b>Девойно О.Г., Кардаполова М.А., Луцко Н.И., Лапковский А.С.</b> ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ МОДЫ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА В МУЛЬТИМОДАЛЬНОМ ПОКРЫТИИ, ПОЛУЧЕННОМ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКОЙ	43
<b>Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Стеценко А.В.</b> МЕХАНИЗМЫ НАНОСТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ	46
<b>Пантелеенко Ф.И., Сидоров В.А., Хмелев А.А.</b> УДЕЛЬНАЯ РАБОТА ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ СТАЛИ КАК КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ ЕЕ КАЧЕСТВА	49
<b>Эгамов М.Х., Рахимова У.Дж.</b> КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ	51
<b>Демьянов С.Е., Каланда Н.А., Ярмолич М.В.</b> МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СОЕДИНЕНИИ Sr <sub>2</sub> FeMoO <sub>6</sub> С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЗЕРНАМИ	53
<b>Серебрякова А.А., Загуляев Д.В., Устинов А.М., Иванов Ю.Ф., Якупов Д.Ф., Громов В.Е.</b> ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНА МАРКИ АК10М2Н ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ДО РАЗРУШЕНИЯ	57
<b>Аксёнова К.В., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Полевой Е.В.</b> КРИВАЯ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ	60

<b>Шернаев А.Н., Гулямов Г.</b> ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ	62
<b>Сенникова Л.Ф., Ткаченко В.М., Волкова Г.К., Гангало А.Н.</b> СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕДИ М06 ПОСЛЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	65
<b>Лукасов М.С., Тихомирова Е.А., Сафронов Д.А., Ганин С.В., Коджаспиров Г.Е.</b> ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ НА КОРСЕТНЫХ ОБРАЗЦАХ	68
<b>Кузнецов А.В., Савенков Г. Г., Смаковский М.С.</b> РАЗРУШЕНИЕ ПЛАЗМЕННО-ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕГРЕТОГО ПАРА	71
<b>Хайдаров Р.Р., Абдухакимов М.К., Юлдашев А.Б., Гапурова О.У.</b> НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ	74
<b>Пахомов Г.Л., Травкин В.В., Дроздов М.Н.</b> ВИМС МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ SUBPC:C <sub>60</sub> – СТАТИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	76
<b>Саркисян С.О.</b> МОМЕНТНО-МЕМБРАННАЯ ТЕОРИЯ УПРУГИХ ТОНКИХ ПЛАСТИН КАК КОНТИНУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ ГРАФЕНА	79
<b>Крень А.П., Гориченко С.Ф., Делендик М.Н.</b> АНАЛИЗ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ОБЛАСТИ ВНУТРЕННЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЛЕНЫ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГАЗОПРОВОДА	82
<b>Аршинов К.И., Бобровский В.В., Янусов В.А.</b> ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРОИДИЗИРОВАННОГО ПОРОШКА Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО АИГ <sup>+3</sup> Nd ЛАЗЕРА	84
<b>Пахомов М.А., Столяров В.В.</b> ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ, ВЫЗВАННОЕ ТОКОМ	85
<b>Нагичева Г.С., Нохрин А.В., Берендеев Н.Н., Мелехин Н.В., Пискунов А.В., Сысоев А.Н., Грязнов М.Ю.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ВЗРЫВОМ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ	88
<b>Патоцкий Д.А., Янкевич С.Н., Хроль И.Н., Подорожня И.В.</b> ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАГНИТОМЯГКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАШИН	90
<b>Фомин Е.В., Майер А.Е., Красников В.С.</b> ДВИЖЕНИЕ УЕДИНЕННОЙ КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ И МАЛОУГЛОВЫХ СИММЕТРИЧНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НАКЛОНА В ЧИСТЫХ ГЦК МЕТАЛЛАХ И AL-CU СПЛАВАХ	93

<b>Каримов С.К.</b> ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА И ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА	95
<b>Садыков Д.И., Орлова Т.С., Еникеев Н.А., Мурашкин М.Ю.</b> ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ Cu НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА Al-Cu-Zr	97
<b>Прокофьев С.И.</b> ЭМПИРИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ИХ АЛЛОТРОПАХ	100
<b>Мельник Н.Ю., Волочко А.Т., Зеленин В.А.</b> РЕЗИСТИВНЫЕ ПЛЕНКИ СИСТЕМЫ Si-Y-Cr-Co-Nb	102
<b>Vasilyev A. A., Sokolov D. F., Sokolov S. F., Golubkov N. A.</b> MODEL FOR PREDICTING IMPACT TOUGHNESS OF INDUSTRIAL HOT ROLLED HSLA STEELS	105
<b>Ильичев М.В., Ливанова Н.О., Тюфтяев А.С., Филиппов Г.А.</b> ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАЗМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ И СКЛОННОСТЬ К ЗАМЕДЛЕННОМУ ХРУПКОМУ РАЗРУШЕНИЮ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ	108
<b>Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Томашевская Е.Ю.</b> ОБОГАЩЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ДВУХФАЗНОГО СПЛАВА ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ	110
<b>Христов А.В., Червинский Д.А., Шелест В.В.</b> СВЯЗЬ КОМПЛЕКСНОГО АНГАРМОНИЗМА С АКУСТИКОЙ В ИЗОТРОПНОЙ СРЕДЕ В ТЕРМОДИНАМИКЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ	113
<b>Бикбаев Р.М., Palani I.A., Реснина Н.Н., Беляев С.П., Mani Prabu S. S., Manikandan M., Jayachandran S., Sahu Anshu</b> СТАБИЛЬНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TiNi, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКИ	116
<b>Кудряшова А.А., Шереметьев В.А., Дубинский С.М., Прокошкин С.Д., Браиловский В.</b> ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР В СВЕРХУПРУГОМ СПЛАВЕ Ti-18Zr-14Nb (ат.%) В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ И УМЕРЕННОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	117
<b>Луценко Е.В., Зубков А.И., Жадько М.А.</b> ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА НА ЗАВИСИМОСТЬ ХОЛЛА – ПЕТЧА ДЛЯ КОНДЕНСАТОВ АЛЮМИНИЯ	119
<b>Балакирев Э.В., Базалеева К.О., Цветкова Е.В.</b> ОСОБЕННОСТИ АЗОТИРОВАНИЯ МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРЯМЫМ ЛАЗЕРНЫМ ВЫРАЩИВАНИЕМ	122
<b>Mishin V. M. , Filippov G. A., Mishin V. V.</b> EFFECT OF IMPURITY SEGREGATIONS ON DELAYED FRACTURE OF MARTENSITIC STEEL	125

<b>Блинова Е.Н., Либман М.А., Петровский В. Н., Пименов Е.В., Филиппова В.П., Шурыгина Н.А.</b> ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ Г-ФАЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ СВЕРХБЫСТРЫМ НАГРЕВОМ В СПЛАВАХ FE-CR-NI	128
<b>Девойно О. Г. , Пилипчук А. П. , Луцко Н.И.</b> ТЕРМОУПРУГИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛАХ	131
<b>Бунин И.Ж., Хабарова И.А., Анашкина Н.Е.</b> ВЛИЯНИЕ МОЩНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАНТАЛО-НИОБАТОВ И ЦИРКОНА	134
<b>Кузей А.М., Филимонов В.А., Якубовская С.В.</b> ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД	137
<b>Padilla D., Vicente Á., Milián L., Klyatskina E., Segovia F., Vinogradova M.</b> DEVELOPMENT OF TI-NB-CU AND TI-NB-AG POWDER METALLURGICAL ALLOYS FOR THEIR APPLICATION AS BIOMATERIALS	141
<b>Протасеня Т.А., Крень А.П., Мацулевич О.В., Гнутенко Е.В.</b> ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ АДДИТИВНОГО СИНТЕЗА	144
<b>Петросян С.Г., Хачатрян А.М.</b> ИССЛЕДОВАНИЯ 2Д СЛОЕВ MoS <sub>2</sub> , ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНО-ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ	147
<b>Базлов А.И., Пархоменко М.С., Убийвовк Е.В., Гундеров Д.В.</b> ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО СПЛАВА ZR <sub>42.5</sub> CU <sub>42.5</sub> AL <sub>10</sub> FE <sub>5</sub> В ПРОЦЕССЕ ИПДК	150
<b>Григорьева Т.Ф., Талако Т.Л., Лецко А.И., Удалова Т.А., Восмерилов С.В., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫХ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	153
<b>Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Дудина Д.В., Петрова С.А., Батраев И.С., Восмерилов С.В., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.</b> МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОМ Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	156
<b>Капленко В.С., Моисеенко А.Н., Поболь И.Л.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСХОДА АРГОНА ПРИ ИОННОМ АЗОТИРОВАНИИ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ НА СВОЙСТВА АЗОТИРОВАННОГО СЛОЯ	159

<p><b>Григорьева Т.Ф., Талако Т.Л., Цыбуля С.В., Шарафутдинов М.Р., Девяткина Е.Т., Восмериков С.В., Ляхов Н.З.</b> МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ</p>	163
<p><b>Белявин К.Е., Белоцерковский М.А., Сосновский И.А., Курилёнок А.А.</b> СИСТЕМА КОНТРОЛЯ И УПРАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫМИ РЕЖИМАМИ НАГРЕВА В ПРОЦЕССЕ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКИ ПОКРЫТИЙ</p>	166
<p><b>Гусаков Г.А., Шаронов Г.В.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ МЕХАНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ОТРАЖАТЕЛЕЙ</p>	168
<p><b>Пермякова И.Е.</b> КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ</p>	171
<p><b>Кулак М.М., Хина Б.Б.</b> СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ СВС БОРИДОВ ТИТАНА С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ</p>	174
<p><b>Латыпов Ф.Т., Майер А.Е., Красников В.С.</b> ПЛАСТИЧЕСКОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК</p>	176
<p><b>Комаров А. И., Сосновский И. А., Орда Д. В., Куриленок А. А.</b> СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА АК12 С ПОДСЛОЕМ СВИНЦА, НАНЕСЕННОГО ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ НАПЛАВКОЙ</p>	177
<p><b>Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф.</b> МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ФЕРРИТОВ И СОДЕРЖАЩИХ ИХ КОМПОЗИТОВ</p>	180
<p><b>Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Кошелев В.А., Анофриев В.А., Иванов Д.В.</b> ЗАВИСИМОСТЬ ФРАКТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ХРОМА ОТ СТЕПЕНИ РАЗВИТОСТИ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ</p>	182
<p><b>Рогачев С.О., Наумова Е.А., Карелин Р.Д., Дорошенко А.В., Юсупов В.С., Андреев В.А., Хаткевич В.М., Перкас М.М., Бондарева С.А.</b> ВЛИЯНИЕ РКУП НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Al-Ca</p>	184
<p><b>Рогачев С.О., Сундеев Р.В., Андреев В.А., Юсупов В.С., Хаткевич В.М., Токарь А.А., Николаев Е.В., Бондарева С.А.</b> МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНО-АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИТА ПОСЛЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ</p>	185
<p><b>Босак Н.А., Чумаков А.Н., Бушинский М.В., Чобот Г.М., Баран Л.В., Шевченко А.А., Малютина-Бронская В.В., Иванов А.А.</b> МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК <math>Y_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-x}</math></p>	187



<p><b>Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Желтов М.А., Овчинников П.Н., Васюков В.М.</b>                  ПРОЧНОСТЬ И «ПЛАСТИЧНОСТЬ» КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ</p>	190
<p><b>Грачев В.П., Барачевский В.А., Алдошин С. М.</b>                  ПОЛИМЕРНЫЕ ФОТОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ</p>	193
<p><b>Popescu A.M., Constantin I., Burada M., Mitrica D., Olaru M.T., Badea C.I., Atkinson I., Calderon Moreno J., Neacsu E.I., Donath C., Banzoi F., Constantin V.</b>                  ELECTRODEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF COCRFEMNNI HIGH ENTROPY ALLOY THIN FILMS</p>	196
<p><b>Donath C., Neacsu E.I., Popescu A.M., Constantin V., Yanushkevich K., Zhivulka A., Demidenko O.</b>                  INFLUENCE OF SEA WATER CORROSION ON STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF OL52.4 STEEL</p>	199
<p><b>Острик А.В., Николаев Д.Н.</b>                  ВЗРЫВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ</p>	202
<p><b>Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Клевцова Н.А., Тюрьков М.Н., Фесенюк М.В., Линдеров М.Л., Пигалева И.Н.</b>                  ПРОЧНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ</p>	205
<p><b>Гусаров С.В., Подболотов К.Б., Хорт Н.А.</b>                  РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА ДЛЯ УСТАНОВОК ЛИТЬЯ АЛЮМИНИЕВЫХ РАСПЛАВОВ</p>	208
<p><b>Шадрина Я.С., Нохрин А.В., Копылов В.И., Бобров А.А., Чувильдеев В.Н., Лихницкий К.В.</b>                  ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИТЫХ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Al-2.5%Mg-Sc-Zr</p>	210
<p><b>Шадрина Я.С., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Бобров А.А., Берендеев Н.Н.</b>                  ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПРОВОДОВ ИЗ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ</p>	211
<p><b>Андреев В.А., Карелин Р.Д., Лайшева Н.В.</b>                  ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГОТОВОК СПФ НА ОСНОВЕ Ti-Ni ЛЕГИРОВАННЫХ Hf МЕТОДОМ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ И ПРОДОЛЬНОЙ ПРОКАТКИ</p>	212
<p><b>Крюков Р.Е.</b>                  НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СВАРКИ И НАПЛАВКИ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАРИЙ - СТРОНЦИЕВОГО КАРБОНАТИТА</p>	213

<p><b>Лановский Р.А., Бушинский М.В., Терешко Н.В., Мантыцкая О.С., Никитин А.В., Чобот А.Н., Пастушонок С.Н.</b> ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ АНИОН-ДЕФИЦИТНЫХ КОБАЛЬТИТОВ <math>La_{0.82}Sr_{0.18}Co_{1-\gamma}Ni_{\gamma}O_{3-\gamma}</math></p>	216
<p><b>Шерина Ю.В., Луц А.Р., Ибатуллин И.Д.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСНО-ЛЕГИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Al-TiC</p>	219
<p><b>Комаров А.И., Романюк А.С., Шипалов Д.А.</b> МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ В ПРОЦЕССЕ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ</p>	221
<p><b>Теплякова Т.О., Попова Д.В., Власова К.Ю., Конопацкий А.С.</b> АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Ti-18ZR-15Nb ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ</p>	224
<p><b>Антанович А.А., Колесников С.А., Максимова Д.С.</b> РАСЧЕТНЫЕ ОЦЕНКИ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИИ</p>	227
<p><b>Данилова-Третьяк С. М., Евсеева Л. Е., Николаева К. В., Лещенко В. Г.</b> ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕПЛОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БАКЕЛИТОВОГО ЛАКА</p>	230
<p><b>Курявый В.Г., Зверев Г.А., Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Слободюк А.Б., Устинов А.Ю., Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Опра Д.П., Лукиянчук И.В., Бузник В.М.</b> НАНОКОМПОЗИТЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ПТФЭ</p>	232
<p><b>Бутько В.Г., Гусев А.А., Хачатурова Т.А.</b> ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ НАНОПРОВОДОМ Fe .</p>	235
<p><b>Червинский Д.А., Шелест В.В.</b> ПРИМЕНЕНИЕ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ</p>	238
<p><b>Лебединский Ю.А., Брановицкий А.М., Дементьев В.А.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ГРАННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ВЫСОКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ</p>	241
<p><b>Ковалько М.С., Волочко А.Т.</b> СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАЦИОНАЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЧУГУНОВ ПОСЛЕ СТРУЙНО-ВОЗДУШНОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ЗАКАЛКИ</p>	243
<p><b>Абдуллаев Н.А., Алигулиева Х.В., Зверев В.Н., Алиев З.С., Амирасланов И.Р., Бабанлы М.Б., Мамедов Н.Т.</b> ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НОВЫХ МАГНИТНЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ <math>MnBi_{14}Te_{22}</math></p>	247

<b>Кахраманов К.Ш., Абдуллаев Н.А., Кахраманов С.Ш., Джафарли К.М., Бадалова З.И., Мамедова И.А.</b> ГОФРИРОВАННЫЕ И СТУПЕНЧАТЫЕ СТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ $A^V_2B^{VI}_3$	250
<b>Шманай Е.Е., Федотов А.К., Федотова Ю.А., Харченко А.А.</b> ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛМАЗОПОДОБНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ НА ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ	253
<b>Цебрук И.С., Колыванов Е.Л., Классен Н.В.</b> ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ПРИБОРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ШАРИКОВОЙ ОБКАТКОЙ	256
<b>Зарбалиев М.М., Сардарова Н.С., Исмаилов М. Г., Янушкевич К.И.</b> ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $TlInSe_2 - TlYbSe_2$	259
<b>Зарбалиев М.М., Сардарова Н.Г., Исмаилов М. Г., Аплевич А.В., Живулько А.М., Лапатко П.Ю., Янушкевич К.И.</b> УДЕЛЬНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ $TlIn_{1-x}Dy_xS_2$ , $TlIn_{1-x}Sm_xS_2$ , $TlIn_{1-x}Dy_xTe_2$ , $TlIn_{1-x}Nd_xTe_2$	262
<b>Пайзуллаханов М.- С. С., Shermatov J. Z., Rajamatov O. T., Nodirmatov E.Z., Макоед И.И., Лозенко В.В., Лапотко Н.В., Римский Г.С., Соболев В.Р., Янушкевич К.И.</b> СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В НПО «ФИЗИКА-СОЛНЦЕ»	264
<b>Каманцев А.П., Кошкидько Ю.С., Гамзатов А.Г., Алиев А.М., Varzaneh A.G., Kameli P., Sarsari I.</b> МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{12.5}Cu_{0.5}$ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ДО 500 КЭ	267
<b>Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Одинцова Г.В., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Нарыкова М.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНА	268
<b>Прохоров Д.В., Коржов В.П.</b> СЛОИСТЫЙ ЖАРОПРОЧНЫЙ КОМПОЗИТ ИЗ НИОБИЙ-ВАНАДИЕВЫХ СПЛАВОВ	269
<b>Алимов И.А., Юдин С.Н., Володько С.С., Касимцев А.В.</b> ПОРОШКОВЫЕ НИЗКОМОДУЛЬНЫЕ СПЛАВЫ СИСТЕМ Ti-Zr-Nb, Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr	272
<b>Коржов В.П., Прохоров Д.В., Рябенко Е.И.</b> ДЕФОРМИРУЕМЫЕ ФОЛЬГИ NbC/ZrC, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ	274
<b>Варюхин В.Н., Малашенко В.В., Малашенко Т.И.</b> НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СПЛАВАХ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ	277

<p><b>Комаров В.С., Хмелевская И.Ю., Карелин Р.Д., Юсупов В.С., Кавалла Р., Прокошкин С.Д.</b>                  ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ СТАРЕЮЩИХ СПЛАВОВ Ti-Ni С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ МЕТОДОМ МНОГООСЕВОЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ</p>	280
<p><b>Покоев А.В., Суринский К.Д.</b>                  РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ЦЕМЕНТИРОВАННЫХ СЛОЕВ ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВОВ</p>	281
<p><b>Яшина М.В., Таташев А.Г., Савченкова Ю.С.</b>                  О ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ НА ДВУМЕРНОЙ СИММЕТРИЧНОЙ РЕШЕТКЕ-КОЛЬЧУГЕ</p>	283
<p><b>Занаева Э.Н., Базлов А.И., Милькова Д.А., Чурюмов А.Ю., Иноуэ А.</b>                  КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ (Fe,Ni)-B-P-Si-C</p>	286
<p><b>Григорьев М.В., Молокеев М.С., Русейкина А.В., Чернышев В.А., Киселев К.Ю.</b>                  КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ <math>\text{EuTbCuSe}_3</math></p>	288
<p><b>Осинская Ю. В., Покоев А. В., Магамедова С.Г., Иванов К.А.</b>                  ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СОСТАРЕННОМ АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Al-Si-Cu-Fe</p>	289
<p><b>Григорьев М.В., Чернышев В.А., Русейкина А.В., Шинкевич В.О.</b>                  КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЗОННАЯ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЯ <math>\text{EuTmCuSe}_3</math></p>	292
<p><b>Володько С.С., Юдин С.Н., Касимцев А.В., Маркова Г.В., Алимов И.А.</b>                  ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВОГО БИНАРНОГО И ЛЕГИРОВАННОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА <math>\text{TiNi}</math></p>	294
<p><b>Григорьев М.В., Хритохин Н.А., Русейкина А.В., Остапчук Е.О.</b>                  КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯ <math>\text{SrTmCuS}_3</math></p>	296
<p><b>Сундеев Р.В., Шалимова А.В., Криворучко А.В., Глезер А.М., Велигжанин А.А., Хоник В.А.</b>                  СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ И КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА <math>\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}</math>, ПОЛУЧЕННОГО ЗАКАЛКОЙ ИЗ РАСПЛАВА И БОЛЬШОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ</p>	298
<p><b>Чепела Д.В., Рубаник мл. В.В., Реснина Н.Н., Рубаник В.В., Беляев С.П., Кулак М.М.</b>                  ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРИСТОМ СПЛАВЕ <math>\text{TiNi}</math>, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ СВС+УЗК</p>	301
<p><b>Пчельников П.А., Демидова Е.С., Беляев С.П., Реснина Н.Н., Шеляков А.В.</b>                  ИЗМЕНЕНИЕ ОБРАТИМОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ ОРИЕНТИРОВАННОГО МАРТЕНСИТА В СПЛАВЕ <math>\text{Ti}_{40,7}\text{Hf}_{9,5}\text{Ni}_{41,8}\text{Cu}_8</math></p>	302

<p><b>Демидова Е.С., Беляев С.П., Реснина Н.Н., Пчельников П.А., Шеляков А.В.</b>  <b>ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА <math>Ti_{40,7}Hf_{9,5}Ni_{44,8}Cu_5</math> В УСЛОВИЯХ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ</b></p>	303
<p><b>Гамзатов А.Г., Батдалов А.Б., Алиев А.М., Ховайло В.В., Хизриев Ш.К., Varzaneh A.G., Kameli P., Sarsari I. A.</b>  <b>АНОМАЛЬНЫЙ ТЕПЛОПЕРЕНОС ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МАРТЕНСИТ-АУСТЕНИТ В СПЛАВАХ <math>Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22-x}(Cu, Zn)_x</math> (<math>x = 0; 1.5</math>)</b></p>	304
<p><b>Громов В.Е., Кузнецов Р.В., Иванов Ю.Ф., Рубанникова Ю.А., Кормышев В.Е., Перегудов О.А.</b>  <b>СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА РЕЛЬСОВ ПО ЦЕНТРАЛЬНОЙ ОСИ И ВЫКРУЖКИ ПОСЛЕ ЭКСТРЕМАЛЬНО ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ</b></p>	307
<p><b>Шереметьев В.А., Лукашевич К.Е., Кудряшова А.А., Деркач М.А., Галкин С.П., Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В.</b>  <b>ПОЛУЧЕНИЕ ДЛИННОМЕРНЫХ ПРУТКОВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ СПЛАВА <math>Ti-Zr-Nb</math> С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ ДЛЯ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ МЕТОДАМИ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ</b></p>	310
<p><b>Реснина Н.Н., Рубаник мл. В.В., Рубаник В.В., Беляев С.П., Кулак М.М., Чепела Д.В., Калганов Д.В.</b>  <b>ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СИНТЕЗЕ НА СТРУКТУРУ И МАРТЕНСИТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОРИСТОМ СПЛАВЕ <math>TiNi</math></b></p>	312
<p><b>Беляев С.П., Palani I.A., Реснина Н.Н., Shalini Singh, Mani Prabu S. S., Vikbaev R. , Jayachandran S., Karaseva U. , Kalganov V.</b>  <b>ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА <math>TiNi</math>, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ ЭЛЕКТРО-ДУГОВОЙ НАПЛАВКИ</b></p>	313
<p><b>Иванов А.М., Габриелян А.Х., Беляев С.П., Реснина Н.Н., Андреев В.А.</b>  <b>МЕХАНОЦИКЛИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ СПЛАВА <math>Ti_{49}Ni_{51}</math> ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКЕ ПОСЛЕ АКТИВНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ</b></p>	314
<p><b>Одринский А.П.</b>  <b>ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЗАРЯДОВ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ 2-D СТРУКТУРИРОВАННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-ПОЛУПРОВОДНИКОВ</b></p>	315
<p><b>Полуянов В.А., Мерсон Е.Д., Мягких П.Н., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю.</b>  <b>ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКИ В КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ СПЛАВА <math>MA14</math> ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА ВОЗДУХЕ</b></p>	317
<p><b>Целищев Ю.Г., Шамсутдинов А.Ш., Нечаев А.И.</b>  <b>ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТИ И ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ НА ТЕЧЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО МАТЕРИАЛА</b></p>	320

<p><b>Лукашевич К. Е., Шереметьев В. А., Галкин С. П., Андреев В. А., Прокошкин С.Д.</b>                  ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТА ПРУТКОВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ СВЕРХУПРУГОГО Ti-18Zr-15Nb (ат. %) СПЛАВА ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ</p>	323
<p><b>Маширов А.В., Митюк В.И., Лопатко Н.В., Мусабиров И.И., Головчан А.В., Коледов В.В., Шавров В.Г.</b>                  МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА TbCu<sub>2</sub></p>	326
<p><b>Кузнецов Д.Д., Кузнецова Е.И., Маширов А.В., Калашников В.С., Лошаченко А.С., Данилов Д.В., Шандрюк Г.А., Шавров В.Г., Коледов В.В.</b>                  IN SITU ТЕМ-ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА Ni<sub>46</sub>Mn<sub>41</sub>In<sub>13</sub></p>	327
<p><b>Полякова К.А., Комаров В.С.</b>                  ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ОТЖИГА НА ТЕМПЕРАТУРЫ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-50.7 ат.% Ni С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ</p>	328
<p><b>Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Мурашов А.А., Сметанина К.Е., Терентьев А.В., Щербак Г.В.</b>                  МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КОБАЛЬТА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ</p>	330
<p><b>Панченко В.П., Воронов М.В., Лаврентьев М.Г., Табачкова Н.Ю., Ярков И.Ю.</b>                  ФОРМИРОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ В СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub></p>	331
<p><b>Кривошеев С.И., Магазинов С.Г., Остропико Е.С.</b>                  ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ РАСТЯЖЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА TiNi ИМПУЛЬСОМ МАГНИТНОГО ДАВЛЕНИЯ</p>	333
<p><b>Федоров В.А., Плужникова Т.Н., Березнер А.Д., Балыбин Д.В., Федотов Д.Ю., Плужников С.Н.</b>                  ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ ИЗ АМОРФНОГО СПЛАВА Fe<sub>92</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>2</sub></p>	336
<p><b>Федоров В.А., Яковлев А.В., Плужникова Т.Н., Федотов Д.Ю.</b>                  ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОБЪЕМНЫХ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Zr, ФОРМИРУЕМОЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ</p>	338
<p><b>Константинов С.В., Комаров Ф.Ф., Зайков В.А.</b>                  НАНОИНДЕНТИРОВАНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiAlCN</p>	341

<p><b>Карпухин Д.А., Терентьев Ю.А., Шавров В.Г., Коледов В.В., Малинецкий Г.Г., Сысоев М.А., Бражник П.С., Зименкова Т.С., Куренков П.В., Камынин А.В., Дроздов Б.В., Ковалев К.Л., Сафонов А.А., Полтавец В.Н., Шилло С.В., Нижельский И.С., Бабачанов И.В., Балабанов В.К., Герман И.В., Ларюхин В.С., Петров А.О., Фонградовски С.В., Каманцев А.П., Дильмиева Э.Т., Самвелов А.В., Палчаев Д.К.</b> МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СВЕРХПРОВОДНИКА <math>YBaCuO</math>, ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ ДЛЯ МАГНИТНОЙ ЛЕВИТАЦИИ</p>	344
<p><b>Vityaz P.A., Urbanovich V.S., Shipilo N.V., Grigoriev S.V., Afanasyev V.P.</b> HPHT SINTERING AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON IMPACT DIAMOND WITH BORON ADDITION</p>	346
<p><b>Чуракова А. А., Каюмова Э. М.</b> УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В СПЛАВЕ TiNi</p>	349
<p><b>Чуракова А. А., Каюмова Э. М.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА TiNi В КРУПНОЗЕРНИСТОМ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИЯХ</p>	352
<p><b>Конопацкий А.С., Барилюк Д.В., Прокошкин С.Д.</b> РАЗРАБОТКА СВЕРХУПРУГИХ БИОСОВМЕСТИМЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ti-Zr С ПОВЫШЕННЫМ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ РЕСУРСОМ ОБРАТИМОЙ ДЕФОРМАЦИИ</p>	354
<p><b>Бледнова Ж.М., Русинов П.О., Курапов Г.В., Мироненко Р.Е.</b> ВЛИЯНИЕ Co и Cu В СОСТАВЕ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПОКРЫТИЙ С ТЕРМОУПРУГИМИ МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ НА ОСНОВЕ <math>TiNiZrHf</math></p>	357
<p><b>Сятковский А.И., Черняева Е.В., Вьюненко Ю.Н.</b> ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩЕЙ ПЛЕНКИ НА СИГНАЛЫ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ИНДЕНТИРОВАНИИ ПЛАСТИН ИЗ СТАЛИ 20 В КОМПОЗИТЕ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ</p>	360
<p><b>Лалетин В.М., Поддубная Н.Н.</b> СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ТИТАНАТА БАРИЯ С ДОБАВКАМИ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ</p>	363
<p><b>Лалетин В.М., Поддубная Н.Н., Филиппов Д.А.</b> МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГИБРИДНЫХ СТРУКТУРАХ НИКЕЛЬ – МУЛЬТИФЕРРОИК – НИКЕЛЬ</p>	366
<p><b>Урбанович В.С., Васильковская М.А., Маликина Т.Д., Тимофеева И.И.</b> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАЗ В СИСТЕМЕ <math>TiB_2-TaB_2</math> В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ</p>	368
<p><b>Маркова Г.В., Маликов А.Д., Комарова А.Р., Логунова О.В.</b> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 12ХЗГНМФБА</p>	371

<b>Глезер А.М.</b> РАЗРАБОТКА СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ	374
<b>Родионов Е.С., Лупанов В.Г., Грачева Н.А., Майер П.Н., Майер А.Е.</b> СОУДАРЕНИЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ МЕДНЫХ ЦИЛИНДРОВ С ЖЕСТКОЙ СТЕНКОЙ: ЭКСПЕРИМЕНТ, МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ	375
<b>Веремейчик А.И., Онысько С.Р., Сазонов М.И., Хвисевич В.М., Аббасов К.Т., Хеук М.В.</b> ТЕПЛОВЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМОТРОНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ	376
<b>Веремейчик А.И.</b> НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ПУАНСОНА ПРИ ПРОБИВКЕ ОТВЕРСТИЯ	379
<b>Соболь В.Р., Макоед И.И., Поддубная Н.Н., Янушкевич К.И.</b> КВАЗИСВОБОДНЫЕ МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ Gd В Bi-ЗАМЕЩЕННОМ ФЕРРИТЕ ВИСМУТА	382
<b>Соболь В.Р., Поддубная Н.Н., Янушкевич К.И.</b> ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ ОТРАЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ ДЛЯ СРЕДЫ С ОДНОЙ И ДВУМЯ ОПТИЧЕСКИМИ ОСЯМИ	385
<b>Поддубная Н.Н., Лалетин В.М., Янушкевич К.И., Филиппов Д.А., Станкевич С.М.</b> ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ КЕРАМИКИ НА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР	388
<b>Поддубная Н.Н., Лалетин В.М., Филиппов Д.А.</b> ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛ – МУЛЬТИФЕРРОИК – МЕТАЛЛ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ	391
<b>Грачёва Н.А., Родионов Е.С., Майер А.Е.</b> ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕФОРМАЦИИ МЕДНЫХ ОБРАЗЦОВ	394
<b>Царенко Ю.В., Рубаник В.В., Wang J.T., Liu Y.</b> ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛОВ	396
<b>Смирнов В.В., Сятковский А.И., Скуратова Т.Б., Хлопков Е.А., Муравьев С.И., Вьюненко Ю.Н.</b> УПРАВЛЕНИЕ АНТИВИБРАЦИОННОЙ ЗАЩИТОЙ НА ПРОИЗВОДСТВЕ	398
<b>Хапов А.С., Чеканов С.В., Лосенко Д.С., Военнов А.В., Пеклич А.С.</b> ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛОСТЕКЛЯННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ	402
<b>Морозов Е.В., Коледов В.В., Шавров В.Г.</b> АВТОКОЛЕБАНИЯ В ПОДВЕШЕННОЙ АМОРФНОЙ ЛЕНТЕ СПЛАВА Ti <sub>2</sub> NiCu ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ТИПА БЕСПОРЯДОК-ПОРЯДОК	404



<b>Пантелеев К.В., Жарин А.Л., Тявловский А.К., Тявловский К.Л., Свистун А.И.</b> МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ	406
<b>Пантелеев К.В., Микитевич В.А., Жарин А.Л., Воробей Р.И., Гусев О.К.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОМ	409
<b>Затульский Г.З., Вьюненко Ю.Н., Носковец А.А.</b> ФАКТОР ВРЕМЕНИ В РАБОТЕ СПИРАЛЬНЫХ ПРИВОДОВ ИЗ СПЛАВА CuZn18Al7	412
<b>Петрова-Буркина О.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл.</b> СПОСОБ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ НА ПРОВОЛОЧНЫЙ ОБРАЗЕЦ НИКЕЛИДА ТИТАНА	415
<b>Петрова-Буркина О.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Пульнев С.А., Николаев В.И.</b> ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ ЭДС В МОНОКРИСТАЛЛЕ CuAlNi	418
<b>Рыклина Е.П., Ашимбаев Д.А., Полякова К.А., Комаров В.А.</b> О ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИКЕЛИДА ТИТАНА	420
<b>Попов А.А., Болдин М.С., Чувильдеев В.Н.</b> РЕАНАЛИЗ СТЕПЕННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ	421
<b>Vieira D.E.L., Cardoso J.P.V., Pashkevich Yu.G., Shilo A.V., Rubanik O.E., Shilin A.D., Rubanik V.V. jr/, Vieira J.M., Salak A.N.</b> EFFECT OF MAGNETIC FIELD ON ANION-EXCHANGE IN COBALT-ALUMINIUM LAYERED DOUBLE HYDROXIDES	422
<b>Чекан Н.М., Овчинников Е.В., Костюкович Г.А., Калынов Д.С.</b> СВЕРХТВЕРДЫЕ ВАКУУМНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ОБРАБАТЫВАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА	425
<b>Овчинников Е.В., Эйсымонт Е.И., Пинчук Т.И.</b> НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	428
<b>Камаев А.О., Киселев А.Ю., Бурховецкий В.В., Ханаев В.М., Хлопков Е.А., Чернявская Н.В., Волков Г.А., Курушкин Д.В., Вьюненко Ю.Н.</b> МИКРОТВЕРДОСТЬ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИКЕЛИДА ТИТАНА В ЗОНЕ СВАРКИ	431
<b>Шут В.Н., Мозжаров С.Е., Кашевич И.Ф.</b> АВТОМАТИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ СЛОИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ	434
<b>Рубаник В.В., Рубаник В.В.-мл., Петрова-Буркина О.А., Критченков А.С., Критченков И.С., Егоров А.Р., Салак А.Н., Шило А.В., Пашкевич Ю.Г.</b> ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КОБАЛЬТОСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ	437

<b>Дородейко В.Г., Рубаник В.В., Багрец Д.А., Никифорова И.В., Латышевич Д.Н.</b> ПОВЕДЕНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОВОЛОКИ В СРЕДЕ, ИМИТИРУЮЩЕЙ БИОЛОГИЧЕСКУЮ	439
<b>Багрец Д.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Дородейко В.Г., Андреев В.А.</b> ЗАДАНИЕ СВЕРХУПРУГИХ СВОЙСТВ СПЛАВУ Ti-50,8At.%Ni ПРИ НАНЕСЕНИИ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ TiN ПОКРЫТИЙ	440
<b>Шварцман В.В., Naveed Ul-Haq M., Lupascu D.C.</b> МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ОБЪЕМНЫХ СЕГНЕТОМАГНИТНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ И ФЕРРИТА НИКЕЛЯ (КОБАЛЬТА)	443
<b>Ломач М.В., Рубаник В.В., Багрец Д.А., Рубаник В.В. мл., Вегера И.И., Гайлевич Э.В.</b> ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ С ПОМОЩЬЮ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА	445
<b>Григорович К.В., Платов С.И., Дема Р.Р., Витязь П.А., Басинюк В.Л., Леванцевич М.А., Латыпов О.Р.</b> ФОРМИРОВАНИЕ ЗАДАННОГО МИКРОРЕЛЬЕФА КАТАНКИ ПЕРЕД ВОЛОЧЕНИЕМ ГИБКИМ ПРОВОЛОЧНЫМ ИНСТРУМЕНТОМ	446
<b>Nofal A., Ahmed M., Bähr R., Rubanik V., Kovalko M., Volochko A.</b> EFFECT OF ULTRASONIC VIBRATIONS ON THE STRUCTURE REFINEMENT OF THE DUCTILE AND AUSTEMPERED DUCTILE IRON ALLOYS	449
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	453
СОДЕРЖАНИЕ	459

Научное издание

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

### **Материалы международного симпозиума**

(Минск, 23–27 августа 2021 г.)

Ответственный за выпуск Царенко Ю.В.  
Оформление и компьютерная верстка Дубровской Т.С.

Подписано в печать 30.07.2021 Формат 210х297 Бумага офсетная  
Печать цифровая Усл. печ. л. 29,69 Уч.-изд. л. 28,92 Тираж 45 экз. Заказ 1026

Издатель и полиграфическое исполнение: Научно-производственное  
республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт  
стандартизации и сертификации» (БелГИСС)

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 1/303 от 22.04.2014

ул. Новаторская, 2А, 220053, г. Минск, Республика Беларусь