



Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures



http://dream-journal.org



Editor-in-Chief: Eduard S. Gorkunov, RAS Academician (Russia) Deputy Editors-in-Chief: Sergey V. Smirnov, Sergey V. Gladkovsky

Editorial Council

Chairman: Eduard S. Gorkunov, RAS Academician (Russia)

Anatoly A. Burenin (Russia) Robert V. Goldshtein (Russia) Irina G. Goryacheva (Russia) Janez Grum (Slovenia) Mikhail P. Lebedev (Russia) Leopold I. Leontiev (Russia) Evgeny V. Lomakin (Russia) Valery P. Matveenko (Russia) Nikolay A. Makhutov (Russia) Mitko M. Mihovski (Bulgaria) Nikita F. Morozov (Russia) Vladimir V. Moskvichev (Russia) Sergey V. Panin (Russia) Sergey G. Psakhye (Russia) Vasily M. Fomin (Russia) Shao Wen-zhu (China)

Editorial Board

Boris V. Artemyev (Moscow) Vladimir A. Bataev (Novosibirsk) Aleksandr K. Belyaev (St.-Peterburg) Vera V. Berezovskaya (Ekaterinburg) Alexander A. Bogatov (Ekaterinburg) Sergey V. Burov (Ekaterinburg) Vladimir O. Vaskovsky (Ekaterinburg) Dmitry I. Vichuzhanin (Ekaterinburg) Mladen N. Georgiev (Sofia, Bulgaria) Vladimir G. Degtyar (Miass) Igor G. Emelyanov (Ekaterinburg) Sergey M. Zadvorkin (Ekaterinburg) Alexander G. Zalazinsky (Ekaterinburg) Anatoly V. Konovalov (Ekaterinburg) Vladimir N. Kostin (Ekaterinburg) Aleksey V. Makarov (Ekaterinburg) Lev A. Merzhievsky (Novosibirsk) Radik R. Mulyukov (Ufa) Vitaly V. Muravyov (Izhevsk) Aleksandr P. Nichipuruk (Ekaterinburg) Oleg A. Plekhov (Perm) Anna M. Povlotskaya (Ekaterinburg) Nataliya B. Pugacheva (Ekaterinburg) Igor Yu. Pyshmintsev (Chelyabinsk) Anatoly B. Rinkevich (Ekaterinburg) Roman A. Savray (Ekaterinburg) Alexander S. Smirnov (Ekaterinburg) Yury V. Subachev (Ekaterinburg) Alexander I. Ulyanov (Izhevsk) Yulia V. Khudorozhkova (Ekaterinburg)

Eelena E. Verstakova, editor of the English translation Irina M. Tsiklina, editor of Russian texts Anna V. Garieva, maker-up Galina V. Torlopova, associate editor Raul N. Shakirov, site admin

Postal address: Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., 620049, Ekaterinburg, Russian Federation phone: +7 (343) 375-35-83, fax: +7 (343) 374-53-30 e-mail: dream-journal@mail.ru http://dream-journal.org



Главный редактор: Горкунов Эдуард Степанович – академик РАН, д.т.н.

Заместители главного редактора: Сергей Витальевич Смирнов, д.т.н.; Сергей Викторович Гладковский, д.т.н.

Редакционный совет:

Председатель совета – Горкунов Эдуард Степанович, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Буренин Анатолий Александрович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Гольдштейн Роберт Вениаминович, д.ф.-м.н., член-корр. РАН (Россия) Горячева Ирина Георгиевна, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Грум Янез, Ph.D, (Республика Словения) Лебедев Михаил Петрович, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия) Леонтьев Леопольд Игоревич, академик РАН, д.т.н. (Россия) Ломакин Евгений Викторович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Матвеенко Валерий Павлович, академик РАН, д.т.н. (Россия) Махутов Николай Андреевич, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия) Миховски Митко Минков, д.т.н. (Республика Болгария) Морозов Никита Федорович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Москвичев Владимир Викторович, д.т.н. (Россия) Панин Сергей Викторович, д.т.н. (Россия) Псахье Сергей Григорьевич, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Фомин Василий Михайлович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Шао Вэнь-чжу, профессор (Китай)

Редакционная коллегия:

Главный редактор – Горкунов Эдуард Степанович, академик РАН, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – Смирнов Сергей Витальевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – Гладковский Сергей Викторович, д.т.н. (Екатеринбург)

Артемьев Борис Викторович, д.т.н., (Москва) Батаев Владимир Андреевич, д.т.н. (Новосибирск) Беляев Александр Константинович, д.ф.-м.н., (Санкт-Петербург) Березовская Вера Владимировна, д.т.н., (Екатеринбург) Богатов Александр Александрович, д.т.н. (Екатеринбург) Буров Сергей Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург) Васьковский Владимир Олегович, д.ф.-м.н. (Екатеринбург) Вичужанин Дмитрий Иванович, к.т.н. (Екатеринбург) Георгиев Младен Николов, д.т.н. (София, Республика Болгария) Дегтярь Владимир Григорьевич, академик РАН, д.т.н. (Миасс) Емельянов Игорь Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург) Задворкин Сергей Михайлович, к.ф-м.н. (Екатеринбург) Залазинский Александр Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург) Коновалов Анатолий Владимирович, д.т.н. (Екатеринбург) Костин Владимир Николаевич, д.т.н. (Екатеринбург) Макаров Алексей Викторович, д.т.н. (Екатеринбург) Мержиевский Лев Алексеевич, д.т.н. (Новосибирск) Мулюков Радик Рафикович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Уфа) Муравьев Виталий Васильевич, д.т.н. (Ижевск) Ничипурук Александр Петрович, д.т.н. (Екатеринбург) Плехов Олег Анатольевич, д.ф.-м.н. (Пермь) Поволоцкая Анна Моисеевна, к.т.н. (Екатеринбург) Пугачева Наталия Борисовна, д.т.н. (Екатеринбург) Пышминцев Игорь Юрьевич, д.т.н. (Челябинск) Ринкевич Анатолий Брониславович, член-корр. РАН, д.ф-м.н. (Екатеринбург) Саврай Роман Анатольевич, к.т.н. (Екатеринбург) Смирнов Александр Сергеевич, к.т.н. (Екатеринбург) Субачев Юрий Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург) Ульянов Александр Иванович, д.т.н. (Ижевск) Худорожкова Юлия Викторовна, к.т.н. (Екатеринбург)

Верстакова Елена Евгеньевна – редактор перевода текста на английский язык Циклина Ирина Михайловна – редактор текста Гариева Анна Валерьевна – верстальщик текста Торлопова Галина Викторовна – помощник редактора Шакиров Рауль Нурович, к.т.н. – администратор сайта журнала

Адрес редакции: Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, д. 34., ИМАШ УрО РАН телефон: +7 (343) 375 35 83, факс +7 (343) 374-53-30 e-mail: dream-journal@mail.ru http://dream-journal.org



CONTENTS

Kazakov A. L., Spevak L. F., Nefedova O. A. Simultenious application of the boundary element method and the power series method for solving a two-dimensional problem of heat

wave motion. 6 Smirnov S. V., Konovalov A. V., Myasnikova M. V., Khalevitsky Yu. V., Smirnov A. S., Igumnov A. S. A computational model of V95/SiC_p (7075/SiC_p) aluminum matrix composite applied to stress-strain state simulation under tensile, compressive and shear loading conditions. 16 Pugacheva N. B., Malygina I. Yu., Michurov N. S., Senaeva E. I., Antenorova N. P. Effect of heat treatment on the structure and phase composition of aluminum matrix composites containing silicon carbide. 28 Mostovshchikova E. V., Gizhevsky B. A., Ermakova L. V. IR absorption spectra of TiO₂ submicron powders synthesized by the combustion method. 37 Dragoshanskii Yu. N., Pudov V. I., Reutov Yu. Ya., Doroshek A. S. Prospects for applying laser-mechanical methods to the improvement of the physical properties of transformer steel. 48 Blinov I. V., Milyaev M. A., Popov V. V. Bottom spin valve based on the ordered Ni-Fe-Mn antiferromagnetic phase. 57 Kaletin A. Yu. Mechanical properties of the 38KhS steel after isothermal quenching in the bainitic temperature region. 64 Gladkovsky S. V., Kuteneva S. V., Kamantsev I. S., Galeev R. M., Dvoynikov D. A. Formation of the mechanical properties and fracture resistance characteristics of sandwich composites based on the 09G2S steel and the EP678 high-strength steel of various 71 dispersion. Arbuzov V. L., Bobrovskii V. I., Danilov S. E., Sagaradze V. V. Resistance-measurement studies of the peculiarities of the structural state of chromium-nickel-molybdenum austenitic reactor steels doped with titanium and phosphorus. 91 Smirnov S. V., Veretennikova I. A., Smirnova E. O., Pestov A. V. Estimating the effect of fillers on the mechanical properties of epoxy glue coatings by microindentation. 103 Pilyugin V. P., Gapontseva T. M., Tolmachev T. P., Chashchukhina T. I., Voronova L. M., Degtyarev M. V. Effect of severe deformation on the structure, fracture pattern and mechanical properties of refractory metals. 112 Gerasimov E. G., Terentiev P. B., Shchegoleva N. N., Mushnikov N. V., Campbell B., Pirogov A. N., Scryabin Yu. N., Teplykh A. E., Bogdanov S. G., Fedorov V. E., Naumov N. G., Vokhmyanin A. P., Bobrovsky V. V. Structural state of nanocomposites based on highly exfoliated graphite and 3d-transition metals 120

Δ



СОДЕРЖАНИЕ

Казаков А. Л., Спевак Л. Ф., Нефедова О. А. Совместное использование метода степенных рядов и метода граничных элементов для решения двумерной задачи о движении фронта тепловой волны.	6
Смирнов С. В., Коновалов А. В., Мясникова М. В., Халевицкий Ю. В., Смирнов А. С., Игумнов А. С. Вычислительная модель алюмоматричного композита B95/SiC и ее применение для расчета напряженно-деформированного состояния при растяжении, сжатии и сдвиге.	16
Пугачева Н. Б., Малыгина И. Ю., Мичуров Н. С., Сенаева Е. И., Антенорова Н. П. Влияние термообработки на структуру и фазовый состав алюмоматричных композитов с карбидом кремния.	28
Мостовщикова Е. В., Гижевский Б. А., Ермакова Л. В. Спектры ИК поглощения субмикронных порошков TiO ₂ , полученных методом горения.	37
Драгошанский Ю. Н., Пудов В. И., Реутов Ю. Я., Дорошек А. С. Перспективы применения лазерно-механических методов для улучшения физических свойств трансформаторной стали.	48
Блинов И. В., Миляев М. А., Попов В. В. Спиновый клапан с нижним расположени- ем упорядоченной антиферромагнитной фазы Ni–Fe–Mn.	57
Калетин А. Ю. Механические свойства стали 38XC после изотермической закалки в бейнитном интервале температур.	64
Gladkovsky S. V., Kuteneva S. V., Kamantsev I. S., Galeev R. M., Dvoynikov D. A. Формирование комплекса механических свойств и характеристик сопротивления разрушению сэндвич-композитов на основе стали 09Г2С и высокопрочной стали ЭП678 различной дисперсности.	71
Арбузов В. Л., Бобровский В. И., Данилов С. Е., Сагарадзе В. В. Резистивные исследования особенностей структурного состояния хром-никель-молибденовых аустенитных реакторных сталей, легированных титаном и фосфором.	91
Смирнов С. В., Веретенникова И. А., Смирнова Е. О., Пестов А. В. Оценка влияния наполнителей на механические свойства эпоксидного клеевого покрытия, определенные методом инструментального микроиндентирования.	103
Пилюгин В. П., Гапонцева Т. М., Толмачев Т. П., Воронова Л. М., Чащухина Т. И., Дегтярёв М. В. Влияние больших деформаций на структуру, характер разрушения и механические свойства тугоплавких металлов.	112
Герасимов Е. Г., Терентьев П. Б., Щеголева Н. Н., Мушников Н. В., Кэмпбелл Б., Пирогов А. Н., Скрябин Ю. Н., Теплых А. Е., Богданов С. Г., Федоров В. Е., Наумов Н. Г., Вохмянин А. П., Бобровский В. И. Структурное состояние нанокомпозитов на основе высокорасщепленного графита и 3d-переходных металлов.	120

5



SIMULTENIOUS APPLICATION OF THE BOUNDARY ELEMENT METHOD AND THE POWER SERIES METHOD FOR SOLVING A TWO-DIMENSIONAL PROBLEM OF HEAT WAVE MOTION

A. L. Kazakov¹, L. F. Spevak², O. A. Nefedova²*

¹Matrosov Institute for System Dynamics and Control Theory of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 134 Lermontov st., Irkutsk, Russian Federation ²Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation

> *Corresponding author. E-mail: <u>nefedova@imach.uran.ru</u> Address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, Ekaterinburg, Russian Federation Tel.: +7 (343) 375 35 92; fax: +7 (343) 3745330

The paper develops numerical solution methods for heat conduction boundary value problems for the case of the power dependence of the heat conductivity factor on temperature. Besides heat distribution in space, it describes filtration of a polytrophic gas in a porous medium. A distinctive feature of this equation is the degeneration of its parabolic type when the required function becomes zero, whereupon the equation acquires some properties typical of first-order equations. Particularly, in some cases, it proves possible to substantiate theorems of the existence and uniqueness of heat-wave type solutions for it. A numerical method using the advantages of the power series method and the boundary element method is proposed for the solution of the boundary value problem with a specified heat wave front. Simultaneous application of the two methods allows the accuracy of the numerical solution to be increased. A program has been developed from the proposed method. Test examples are considered.

Keywords: nonlinear heat conduction equation, power series, boundary element method, computational experiment.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.006-015

References

1. Vazquez J.L. *The Porous Medium Equation: Mathematical Theory*. Clarendon Press, Oxford, 2007, 648 p. ISBN-10: 0198569033, ISBN-13: 978-0198569039.

2. Samarsky A.A., Galaktionov V.A., Kurdyumov S.P. Mikhailov A.P. *Rezhimy s Obostreniem v Zadachakh dlya Nelineinykh Parabolicheskikh Uravneniy* [Regimes with Peaking in Problems for Quasilinear Parabolic Equations]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 476 p. (In Russian).

3. Sidorov A.F. In: *Izbrannye Trudy: Matematika. Mekhanika* [Selected Works: Mathematics. Mechanics]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2001, 576 p. (In Russian). ISBN 5-9221-0103-X.

4. Kazakov A.L., Spevak L.F. Numerical and analytical studies of a nonlinear parabolic equation with boundary conditions of a special form. *Applied Mathematical Modelling*, 2013, vol. 37, iss. 10–11, pp. 6918–6928. DOI: 10.1016/j.apm.2013.02.026

5. Kazakov A.L., Spevak L.F. An analytical and numerical study of a nonlinear parabolic equation with degeneration for the cases of circular and spherical symmetry. *Applied Mathematical Modelling*, 2015, vol. 40, iss. 2, pp. 1333–1343. DOI: 10.1016/j.apm.2015.06.038

6. Spevak L.F., Nefedova O.A. Solving a two-dimensional nonlinear heat conduction equation with degeneration by the boundary element method with the application of the dual reciprocity method. In: *AIP Conference Proceedings*, 2016, vol. 1785, iss. 1, pp. 040077. Available at: http://doi.org/10.1063/1.4967134

7. Kazakov A.L., Spevak L.F., Nefedova O.A. Solution of a Two-Dimensional Problem on the Motion of a Heat Wave Front with the Use of Power Series and the Boundary Element Method. *Izvestiya IGU. Seriya Matematika. Mekhanika*, 2016, vol. 18, pp. 21–37 (In Russian).

Kazakov A.L. et al. / Simultenious application of the boundary element method and the power series method for solving a two-dimensional problem of heat wave motion

http://dream-journal.org



8. Brebbia C.A., Telles J.F.C., Wrobel L.C. *Boundary Element Techniques*. Springer-Verlag, Berlin, Neidelberg, New-York, Tokyo, 1984, 466 p. ISBN: 978-3-642-48862-7 (Print), 978-3-642-48860-3 (Online). DOI: 10.1007/978-3-642-48860-3

9. Fedotov V.P., Spevak L.F. One approach to the derivation of exact integration formulae in the boundary element method. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 2008, vol. 32, no. 10, pp. 883–888. DOI: <u>10.1016/j.enganabound.2008.03.001</u>

10. Nardini D., Brebbia C.A. A New Approach to Free Vibration Analysis using Boundary Elements. *Applied Mathematical Modelling*, 1983, vol. 7, no. 3, pp. 157–162. DOI: 10.1016/0307-904X(83)90003-3



Подана в журнал: 16.11.2017 УДК 517.958:519.633 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.006-015

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СТЕПЕННЫХ РЯДОВ И МЕТОДА ГРАНИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ДВУМЕРНОЙ ЗАДАЧИ О ДВИЖЕНИИ ФРОНТА ТЕПЛОВОЙ ВОЛНЫ

А. Л. Казаков¹, Л. Ф. Спевак², О. А. Нефедова²*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт динамики систем и теории управления имени В.М. Матросова Сибирского отделения Российской академии наук, 664033, ул. Лермонтова, 134, Иркутск, Российская Федерация ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, 620049, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: <u>nefedova@imach.uran.ru</u> Адрес для переписки: 620049, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация Тел.: +7 (343) 375–35–92; факс: +7 (343) 374–53–30

Работа посвящена разработке численных методов решения краевых задач для нелинейного уравнения теплопроводности в случае степенной зависимости коэффициента теплопроводности от температуры. Помимо распространения тепла в пространстве, это уравнение описывает также фильтрацию политропного газа в пористой среде. Особенностью рассматриваемого уравнения является вырождение его параболического типа в случае нулевого значения искомой функции, вследствие чего уравнение приобретает некоторые свойства, обычно характерные для уравнений первого порядка. В частности, для него в некоторых случаях удается обосновать теоремы существования и единственности решений типа тепловой волны. Для краевой задачи с заданным фронтом тепловой волны предложен метод решения, использующий преимущества ранее применявшихся метода степенных рядов и метода граничных элементов. Совместное применение двух методов позволило повысить точность численного решения. Предложенный метод реализован в виде программы для ЭВМ. Рассмотрены тестовые примеры.

Ключевые слова: нелинейное уравнение теплопроводности, степенной ряд, метод граничных элементов, вычислительный эксперимент.

1. Введение

Разработка новых численных методов решения нелинейных краевых задач для уравнений математической физики, описывающих распространение тепла в пространстве, остается актуальной проблемой прикладной математики. Рассмотрим нелинейное уравнение теплопроводности

$$T_t = \alpha \operatorname{div}(k(T) \nabla T). \tag{1.1}$$

Здесь t – время, T – искомая функция (температура); α – положительные константы, k(T) – коэффициент теплопроводности; div, ∇ – дивергенция и градиент по пространственным координатам. В случае степенной зависимости коэффициента теплопроводности от температуры [1, 2]

$$k(T) = T^{\sigma}, \ \sigma > 0 \tag{1.2}$$



уравнение (1.1) стандартной подстановкой $u = T^{\sigma}, t' = \alpha t$ сводится к уравнению

$$u_t = u\Delta u + \frac{1}{\sigma} (\nabla u)^2.$$
(1.3)

Одномерные краевые задачи для уравнения (1.3) рассматривались, в частности, в работе [3]. В предыдущих работах [4, 5] для случаев плоской, круговой и сферической симметрии при различных краевых режимах авторами были доказаны теоремы существования и единственности аналитического решения в виде степенного ряда. Также в этих работах были построены алгоритмы численного решения задач на заданном конечном промежутке времени с помощью метода граничных элементов (МГЭ). Применение метода степенных рядов для конструктивного доказательства теоремы существования и единственности решения и алгоритмы решения МГЭ для случая двух пространственных переменных представлены в работах [6, 7]. Хорошо известно, что аналитические методы решения нелинейных задач математической физики, к которым относится метод степенных рядов, обладают весьма ограниченными возможностями для использования. Все теоремы существования и единственности, которые упоминались выше, являются локальными, а аналитические решения в виде степенных рядов являются решениями в окрестности начального момента времени. Оценка радиуса сходимости этих рядов требует отдельного исследования в каждой конкретной задаче. В свою очередь построенные в работах [4-7] алгоритмы численного решения на конечном промежутке времени с помощью МГЭ показали свою эффективность. Однако на первом шаге по времени существуют определенные трудности при разностном вычислении производной искомой функции по времени.

В работе предлагается, используя преимущества обоих подходов, на первом шаге по времени использовать аналитическое решение, что позволит получить численное решение на следующих шагах с более высокой точностью.

2. Постановка краевой задачи

Уравнение (1.3) в двумерном случае имеет вид:

$$u_{t} = u \Big(u_{x_{1}x_{1}} + u_{x_{2}x_{2}} \Big) + \frac{1}{\sigma} \Big(u_{x_{1}}^{2} + u_{x_{2}}^{2} \Big).$$
(2.1)

Зададим краевое условие в виде

$$u|_{b(t,x_1,x_2)=0} = 0, (2.2)$$

где уравнение $b(t, x_1, x_2) = 0$ в каждый момент времени определяет нулевой фронт тепловой волны $S^{(t)}$ – замкнутую гладкую линию, ограничивающую область $V^{(t)}$, содержащую начало координат. Предполагается, что если $t_1 < t_2$, то $V^{(t_1)} \subset V^{(t_2)}$. Задача состоит в определении функции $u = u(t, x_1, x_2)$ в области $t \in [0, t_*]$, $x(x_1, x_2) \in \Omega^{(t)}$, где $\Omega^{(t)}$ – область, ограниченная границами $S^{(0)}$ и $S^{(t)}$.

Можно показать, что при выполнении условия (2.2) справедливо соотношение

$$q\Big|_{b(t,x_1,x_2)=0} = \frac{\sigma b_t(t,x_1,x_2)}{\sqrt{b_{x_1}^2(t,x_1,x_2) + b_{x_2}^2(t,x_1,x_2)}},$$
(2.3)



где $q = \frac{\partial u}{\partial n}$ – тепловой поток, *n* – вектор внешней нормали к границе рассматриваемой области в момент времени *t*.

3. Аналитическое решение методом степенных рядов

Для построения аналитического решения методом степенных рядов запишем уравнение (2.1) и краевое условие (2.2) в полярных координатах ρ, φ :

$$u_{t} = uu_{\rho\rho} + \frac{1}{\sigma}u_{\rho}^{2} + \frac{1}{\rho}uu_{\rho} + \frac{1}{\rho^{2}}\left(\frac{u_{\phi}^{2}}{\sigma} + uu_{\phi\phi}\right),$$
(3.1)

$$u\Big|_{\rho=b(t,\phi)} = 0.$$
 (3.2)

Здесь $x_1 = \rho \cos \varphi$, $x_2 = \rho \sin \varphi$. Для упрощения обозначений для функции, задающей движение фронта тепловой волны, сохранено прежнее обозначение *b*. Для задачи (3.1) и (3.2) справедлива следующая теорема [7].

Теорема 1. Пусть в задаче (3.1), (3.2) функция $b(t, \phi)$ обладает свойствами:

1.
$$b(t, -\pi) = b(t, \pi), b(t, \phi) > 0.$$

2. $b(t, \phi) \ u \ 1/b(t, \phi)$ являются аналитическими по ϕ при $-\pi \le \phi \le \pi$ и по t в некоторой окрестности начального момента времени t = 0.

Тогда задача (3.1) и (3.2) в некоторой окрестности замкнутой линии $\rho = b(0, \varphi), -\pi \le \varphi \le \pi$ имеет единственное локальное по t нетривиальное аналитическое решение.

Доказательство теоремы проведено конструктивно, построением аналитического решения в виде степенного ряда

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{u_k(t, \varphi)}{k!} s^k , \qquad (3.3)$$

где $s = \rho - b(t, \varphi); \ u_k = \frac{\partial^k u}{\partial s^k} \bigg|_{s=0}$. Коэффициенты u_k определяются рекуррентно [7].

4. Алгоритм решения МГЭ

Численное решение задачи (2.1) и (2.2) производится по шагам по времени. На каждом текущем шаге, соответствующем моменту времени t, в области $\Omega^{(t)}$ рассматривается уравнение Пуассона

$$u_{x_1x_1} + u_{x_2x_2} = \frac{1}{u} \left(u_t - \frac{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2}{\sigma} \right)$$
(4.1)

с граничными условиями, вытекающими из условий (2.2), (2.3):

Kazakov A.L. et al. / Simultenious application of the boundary element method and the power series method for solving a two-dimensional problem of heat wave motion http://dream-journal.org



$$u|_{x\in S^{(t)}}=0;$$
 (4.2)

$$q\big|_{x\in S^{(t)}} = \frac{\sigma b_t}{\sqrt{b_{x_1}^2 + b_{x_2}^2}} \,. \tag{4.3}$$

Решение задачи (4.1)-(4.3) методом граничных элементов приводит к соотношению

$$u(\xi) = \int_{S} \left[q(x) u^{*}(\xi, x) - u(x) q^{*}(\xi, x) \right] dS(x) - \int_{\Omega^{(t)}} \frac{1}{u} \left(u_{t} - \frac{u_{x_{1}}^{2} + u_{x_{2}}^{2}}{\sigma} \right) u^{*}(\xi, x) d\Omega(x),$$
(4.4)

где ξ – внутренняя точка области $\Omega^{(t)}$, $S = S^{(0)} \cup S^{(t)}$, $u^*(\xi, x)$ – фундаментальное решение, $q^*(\xi, x) = \frac{\partial u^*(\xi, x)}{\partial n}$ [8]. Для граничной точки $x_0 \in S$ справедливо

$$\frac{1}{2}u(x_0) = \int_{S} \left[q(x)u^*(x_0, x) - u(x)q^*(x_0, x) \right] dS(x) - \int_{\Omega} \frac{1}{u} \left(u_t - \frac{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2}{\sigma} \right) u^*(x_0, x) d\Omega(x).$$
(4.5)

Разбивая границу *S* на *N* граничных элементов и записывая уравнение (4.5) для каждого узла ξ_i , получаем систему линейных уравнений для определения узловых значений температуры и потока, не заданных граничными условиями (4.2) и (4.3):

$$\frac{1}{2}u_{i} = \sum_{j=1}^{N} \left(q_{j} \int_{e_{j}} u^{*}(\xi_{i}, x) dx - u_{j} \int_{e_{j}} q^{*}(\xi_{i}, x) dx \right) - \int_{\Omega^{(i)}} \frac{1}{u} \left(u_{i} - \frac{u_{x_{1}}^{2} + u_{x_{2}}^{2}}{\sigma} \right) u^{*}(\xi_{i}, x) d\Omega(x),$$

$$i = 1, \dots, N.$$
(4.6)

Здесь u_i , q_i – значения температуры и потока в узле ξ_i элемента e_i , i = 1,...,N. На каждом элементе принята постоянная аппроксимация искомой функции и потока. Интегралы по граничным элементам вычисляются точно, по полученным в [9] аналитическим формулам.

Для вычисления интегралов, стоящих в правых частях уравнений (4.4)–(4.6), применялся метод двойственной взаимности [10]. Входящий в подынтегральные выражения

множитель $\frac{1}{u} \left(u_t - \frac{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2}{\sigma} \right)$ представлялся в виде $\frac{1}{u} \left(u_t - \frac{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2}{\sigma} \right) = \sum_{i=1}^M \alpha_i f_i(x),$ (4.7)

где для функций f_i существуют такие функции \hat{u}_i , что $f_i = \Delta \hat{u}_i$. В качестве функций f_i применялись радиальные базисные функции, значения которых зависят от расстояния между текущей точкой и заданными точками коллокации $y_1, y_2, ..., y_M$, лежащими в области $\Omega^{(t)}$:

$$f_i(x) = f_i(r_i),$$
 где $r_i = ||x - y_i||$

Kazakov A.L. et al. / Simultenious application of the boundary element method and the power series method for solving a two-dimensional problem of heat wave motion

http://dream-journal.org



С учетом (4.7), интегралы могут быть вычислены следующим образом:

$$\int_{\Omega} \frac{1}{u} \left(u_{i} - \frac{u_{x_{1}}^{2} + u_{x_{2}}^{2}}{\sigma} \right) u^{*}(\xi, x) d\Omega(x) = \sum_{i=1}^{M} \alpha_{i} \int_{\Omega} f_{i}(x) u^{*}(\xi, x) d\Omega(x) =$$

$$= \sum_{i=1}^{M} \alpha_{i} \int_{\Omega} \Delta \hat{u}_{i}(x) u^{*}(\xi, x) d\Omega(x) = \sum_{i=1}^{M} \alpha_{i} \left(-\hat{u}_{i}(\xi) + \int_{S} \left[\hat{q}_{i}(x) u^{*}(\xi, x) - \hat{u}_{i}(x) q^{*}(\xi, x) \right] dS(x) \right),$$
(4.8)

где $\hat{q}_i(x) = \frac{\partial \hat{u}_i(x)}{\partial n}$. Все вычисления, таким образом, сводятся на границу области решения задачи, и основное преимущество МГЭ – уменьшение размерности задачи – сохраняется. Полученные соотношения (4.4)–(4.8) позволяют решить исходную задачу (2.1) и (2.2) по

Полученные соотношения (4.4)–(4.8) позволяют решить исходную задачу (2.1) и (2.2) по шагам по времени. На каждом шаге задача (4.1)–(4.3) итерационно решается следующим образом. В качестве начального приближения принимается тривиальное решение. Для найденной *n*-й итерации решения $u^{(n)}(x)$ вычисляются значения левой части соотношения (4.7) в точках коллокации, составляется система линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов α_i :

$$\frac{1}{u^{(n)}} \left(u_t^{(n)} - \frac{\left(u_{x_1}^{(n)} \right)^2 + \left(u_{x_2}^{(n)} \right)^2}{\sigma} \right) \bigg|_{x=y_k} = \sum_{i=1}^M \alpha_i f_i(y_k), \ k = 1, \dots, M.$$
(4.9)

Решив систему (4.9), находим соответствующие текущей итерации коэффициенты $\alpha_1^{(n)}, \alpha_2^{(n)}, ..., \alpha_M^{(n)}$. Далее решается система граничных интегральных уравнений:

$$\frac{1}{2}u_{i} = \sum_{j=1}^{N} \left(q_{j} \int_{e_{j}} u^{*}(\xi_{i}, x) dx - u_{j} \int_{e_{j}} q^{*}(\xi_{i}, x) dx \right) - \sum_{m=1}^{N} \alpha_{m}^{(n)} \left(-\hat{u}_{m}(\xi_{i}) + \sum_{j=1}^{N} \left(\hat{q}_{m}(\xi_{i}) \int_{e_{j}} u^{*}(\xi_{i}, x) dx - \hat{u}_{m}(\xi_{i}) \int_{e_{j}} q^{*}(\xi_{i}, x) dx \right) \right), \ i = 1, \dots, N.$$

$$(4.10)$$

Решение последней системы, узловые значения $u_i^{(n+1)}$; $q_i^{(n+1)}$, определяют следующую – (n+1)-ю итерацию:

$$u^{(n+1)}(\xi) = \sum_{j=1}^{N} \left(q_{j}^{(n+1)} \int_{e_{j}} u^{*}(\xi_{i}, x) dx - u_{j}^{(n+1)} \int_{e_{j}} q^{*}(\xi_{i}, x) dx \right) - \sum_{m=1}^{M} \alpha_{m}^{(n)} \left(-\hat{u}_{m}(\xi_{i}) + \sum_{j=1}^{N} \left(\hat{q}_{m}(\xi_{i}) \int_{e_{j}} u^{*}(\xi_{i}, x) dx - \hat{u}_{m}(\xi_{i}) \int_{e_{j}} q^{*}(\xi_{i}, x) dx \right) \right), \ i = 1, \dots, N.$$

$$(4.11)$$

Итерационный процесс заканчивается при достаточной близости двух последовательных итераций.

Kazakov A.L. et al. / Simultenious application of the boundary element method and the power series method for solving a two-dimensional problem of heat wave motion http://dream-journal.org



Наибоее тонким моментом представленного алгоритма с вычислительной точки зрения является нахождение производной по времени и, в точках коллокации в уравнениях (4.9). Она вычисляется разностно, с использованием решения на предыдущем шаге по времени. При этом на первом шаге приходится отталкиваться от нулевого значения, что может привести к дополнительной погрешности вычислений. В связи с этим в данной работе предлагается проводить численное решение по представленному алгоритму начиная со второго шага по времени, а на первом шаге, находящемся вблизи начального момента времени, находить производную ПО времени дифференцированием локального аналитического решения в виде отрезка ряда (3.3). Таким образом мы можем использовать преимущества двух методов.

5. Примеры

Верификация предложенного алгоритма проводилась сравнением численных решений с известным точным решением в симметричном случае, когда нулевой фронт является окружностью:

$$b(t, x_1, x_2) = x_1^2 + x_2^2 - (R(t))^2.$$
(5.1)

В случае, когда радиус фронта изменяется в соответствии с зависимостью

$$R(t) = R\left(1 + \frac{\mu t}{C}\right)^{\nu},\tag{5.2}$$

задача (2.1) и (2.2) имеет точное решение:

$$u = -\frac{x_1^2 + x_2^2}{C + \mu t} + \frac{C^{k-1}R^2}{(C + \mu t)^k}.$$
(5.3)

Здесь $\mu = 4 + \frac{4}{\sigma}$; $\nu = \frac{1}{2\sigma + 2}$; $k = \frac{4}{\mu}$; *R* и *C* – заданные положительные константы.

Численное решение представленной тестовой задачи, предложенным в данной работе методом сравнивалось с решением методом граничных элементов [6, 7]. Были приняты следующие значения параметров: $\sigma = 3$; R = 3; C = 10. В таблице приведены относительные погрешности решений с шагами по времени h = 0,05 и h = 0,1 на внутренней границе $S^{(0)}$: $x_1^2 + x_2^2 = R^2$ в различные моменты времени. Полученные результаты показывают, что совместное использование методов степенных рядов и граничных элементов вблизи начального момента времени позволило повысить точность расчетов.

Момент времени	Решение методом граничных элементов		Совместное применение мето- дов степенных рядов и гра- ничных элементов	
	h = 0,05	h = 0, 1	h = 0,05	h = 0, 1
<i>t</i> = 0,3	0,003307	0,034676	0,000034	0,022401
<i>t</i> = 0,5	0,002358	0,010311	0,000855	0,005826
<i>t</i> = 0,8	0,003737	0,005921	0,002611	0,004846
t = 1.0	0.007191	0.02319	0.002417	0.01591

Таблица. Относительные погрешности численных решений

Kazakov A.L. et al. / Simultenious application of the boundary element method and the power series method for solving a two-dimensional problem of heat wave motion

http://dream-journal.org



Также была решена задача для эллиптического нулевого фронта

$$b(t, x_1, x_2) = \frac{x_1^2}{a_1(t)^2} + \frac{x_2^2}{a_2(t)^2} - 1$$
(5.4)

при линейном зависимости полуосей эллипса от времени: $a_1(t) = ca_2(t) = c(1 + \alpha t)$. На рисунке показаны результаты расчетов при $\sigma = 3$; c = 1,5; $\alpha = 0,05$. Решение задачи проводилось с шагом по времени h = 0,1.



Сравнение решения методом степенных рядов и решения при совместном применении методов степенных рядов и граничных элементов: a – вдоль оси Ox_1 ; δ – вдоль оси Ox_2 .

6. Заключение

В работе предложен метод численного решения нелинейного уравнения теплопроводности при заданном нулевом фронте тепловой волны на основе совместного применения метода граничных элементов и метода степенных рядов. Использование вблизи начального момента времени аналитического решения позволило повысить точность численного решения методом граничных элементов. Проведены численные эксперименты, показавшие преимущество предложенного подхода над использованным ранее.

Благодарность

Работа выполнена при частичной поддержке Комплексной программы УрО РАН, проект № 15-7-1-17, и РФФИ, проект № 16-01-00608.



Литература

1. Vazquez J. L. The Porous Medium Equation: Mathematical Theory. – Oxford : Clarendon Press, 2007. – 648 p. – ISBN-10: 0198569033, ISBN-13: 978-019856903.

2. Режимы с обострением в задачах для нелинейных параболических уравнений / А. А. Самарский, В. А. Галактионов, С. П. Курдюмов, А. П. Михайлов. – М. : Наука, 1987. – 476 с.

3. Сидоров А. Ф. Избранные труды: Математика. Механика. – М. : Физматлит, 2001. – 576 с. – ISBN 5-9221-0103-Х.

4. Kazakov A. L., Spevak L. F. Numerical and analytical studies of a nonlinear parabolic equation with boundary conditions of a special form // Applied Mathematical Modelling. – 2013. – Vol. 37, iss. 10–11. – P. 6918–6928. – DOI: 10.1016/j.apm.2013.02.026

5. Kazakov A. L., Spevak L. F. An analytical and numerical study of a nonlinear parabolic equation with degeneration for the cases of circular and spherical symmetry // Applied Mathematical Modelling. – 2015. – Vol. 40, iss. 2. – P. 1333–1343. – DOI: 10.1016/j.apm.2015.06.038

6. Spevak L. F., Nefedova O. A. Solving a two-dimensional nonlinear heat conduction equation with degeneration by the boundary element method with the application of the dual reciprocity method // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1785, iss. 1. – P. 040077. – URL: http://doi.org/10.1063/1.4967134

7. Казаков А. Л., Спевак Л. Ф., Нефедова О. А. Решение двумерной задачи о движении фронта тепловой волны с использование степенных рядов и метода граничных элементов // Известия ИГУ. Серия «Математика». – 2016. – Т. 18. – С. 21–37.

8. Brebbia C. A., Telles J. F. C., Wrobel L. C. Boundary Element Techniques. – Berlin, Neidelberg, New-York, Tokyo : Springer-Verlag, 1984. – 466 p. – ISBN 978-3-642-48862-7. – DOI: 10.1007/978-3-642-48860-3

9. Fedotov V. P., Spevak L. F. One approach to the derivation of exact integration formulae in the boundary element method // Engineering Analysis with Boundary Elements. – 2008. – Vol. 32, no. 10. – P. 883–888. – DOI: <u>10.1016/j.enganabound.2008.03.001</u>

10. Nardini D., Brebbia C. A. A New Approach to Free Vibration Analysis using Boundary Elements // Applied Mathematical Modelling. – 1983. – Vol. 7, no. 3. – P. 157–162. – DOI: 10.1016/0307-904X(83)90003-3



A COMPUTATIONAL MODEL OF V95/SiC_p (7075/SiC_p) ALUMINUM MATRIX COMPOSITE APPLIED TO STRESS-STRAIN STATE SIMULATION UNDER TENSILE, COMPRESSIVE AND SHEAR LOADING CONDITIONS

S. V. Smirnov¹, A. V. Konovalov¹, M. V. Myasnikova¹*, Yu. V. Khalevitsky¹, A. S. Smirnov¹, A. S. Igumnov²

 ¹Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620049, 34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, Russian Federation
 ²Institute of Mathematics and Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620990, 16 S. Kovalevkoy St., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: <u>marina@imach.uran.ru</u> Address for correspondence: ul. Komsomolskaya 34, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation Tel.:+7 (343)375 35 96; fax: +7 (343)374 53 30

Adhering to the structural-phenomenological approach, we develop a computational model of aluminum matrix composite deformation. The model allows us to simulate the stress-strain state parameters of the composite at the microscopic and macroscopic scales and in different loading scenarios. The composite is produced by sintering, and it has a cellular internal structure. The SiC reinforcing particles are grouped around sintered aluminum alloy pellets, forming a stratum. It has been experimentally established that, during the hot deformation process, the stratum undergoes structural changes. The changes influence the effective mechanical properties of the stratum. In order to account for these changes, we use the rule of mixtures, assuming the plastic flow properties of the stratum to be distributed proportionally to the volume fraction of its constituents. The model is used to simulate stress-strain state evolution at the microscopic and macroscopic scales in three loading scenarios – tension, compression and shear. We construct equivalent (von Mises) strain and average normal stress distribution fields in the finite-element nodes of the finite element mesh of a randomly selected micro volume and show that the local plastic deformation regions emerge in the composite structure. The presence of tensile stresses is also noted, which are the most adverse in terms of internal fracture probability.

Keywords: metal matrix composite, microstructure, simulation, stress-strain state.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.016-027

References

1. Kurganova Yu.A., Kolmakov A.G. *Konstruktsionnye Metallomatrichnye Kompozitsionnye Materialy: uchebnoe posobie* [Constructional Metal Matrix Composite Materials: educational book]. Moscow, MGTU im. N.E. Baumana Publ., 2015, 141 p. (In Russian).

2. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. The Tribological Performances of a NiCrBSi–TiC Laser-Clad Composite Coating under Abrasion and Sliding Friction. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 3, pp. 83–97. Available at: http://dream-journal.org/issues/2015-3/2015-3_33.html

3. Broek D. *Elementary Engineering Fracture Mechanics*. Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984, 469 p.

4. Lemaitre J.A., Lippmann H.A. *Course on Damage Mechanics*, Berlin, Springer–Verlag, 1996, 228 p.

5. Smirnov S.V. Accumulation and healing of damage during plastic metal forming: Simulation and experiment. *Key Engineering Materials*, 2013, vol. 528, pp. 61–69. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.528.61

6. Kolmogorov V.L. *Mekhanika Obrabotki Metallov Davleniem* [Mechanics of Metal Forming]. Ekaterinburg, UGTU–UPI, 2001, 836 p. (In Russian).



7. Buryachenko V. *Micromechanics of heterogeneous materials*, New York, Springer, 2007, 686 p.

8. Smirnov S.V., Myasnikova M.V., Pugacheva N.B. Hierarchical simulation of plastic deformation and fracture of complexly alloyed brass. *International Journal of Damage Mechanics*, 2016, vol. 25, no. 2, pp. 251–265. DOI: 10.1177/1056789515577401

9. Pugacheva N.B., Michurov N.S., Senaeva E.I., Bykova T.M. Structure and thermophysical properties of aluminum-matrix composites. *The Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, no. 11, pp. 1144–1151. DOI: 10.1134/S0031918X16110119

10. Haritos G., Hager J., Amos A., Salkind M., Wang A. Mesomechanics: the microstructuremechanics connection. *International Journal of Solids and Structures*, 1988, vol. 24, no. 11, pp. 1081–1096. DOI: 1081–1096. 10.1016/0020-7683(88)90007-8

11. Smirnov S.V., Konovalov A.V., Myasnikova M.V., Khalevitsky Yu.V., Smirnov A.S., Igumnov A.S. A hierarchial modeling of stress-strain state of multiphase material subjected to uniaxial loading. In: *AIP Conference Proceedings*, 2016, vol. 1785, pp. 040066-1–040066-4. DOI: 10.1063/1.4967123

12. Khalevitsky Yu.V., Myasnikova M.V., Konovalov A.V. Techniques for generating a model of a representative volume of an Al/SiC metal matrix composite with internal structure. *Matematicheskoe Modelirovanie v Estestvennykh Naukakh*, 2014, vol. 1, pp. 277–280. (In Russian).

13. Polukhin P.I., Gun G.Ya., Galkin A.M. *Soprotivlenie Plasticheskoy Deformatsii Metallov i Splavov* [Resistance of Metals and Alloys to Plastic Deformation]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1983, 352 p. (In Russian).

14. Pugacheva N.B., Vichuzhanin D.I., Michurov N.S., Smirnov A.S. Effect of Hot Plastic Deformation on the Structural State of a Al-10%SiC Composite. In: *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1915, iss. 1, pp. 030022. DOI: 10.1063/1.5017342

15. Cobden R. Aluminium: Physical Properties, Characteristics and Alloys: TALAT Lecture 1501, EAA–European Aluminium Association, 1994, 66 p.



Подана в журнал: 18.07.2017 УДК 539.219.2 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.016-027

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА B95/SiC И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ, СЖАТИИ И СДВИГЕ

С. В. Смирнов¹, А. В. Коновалов¹, М. В. Мясникова¹*, Ю. В. Халевицкий¹, А. С. Смирнов¹, А. С. Игумнов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт математики и механики Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 16, Екатеринбург, Российская Федерация

> *Ответственный автор. Электронная почта: <u>marina@imach.uran.ru</u> Адрес для переписки: ул. Комсомольская 34, Екатеринбург, Российская Федерация Тел.: +7(343) 375–35–96; факс: +7 (343)374–53–30

С позиций структурно-феноменологического подхода разработана вычислительная модель деформации алюминиевого металломатричного композита, позволяющая осуществлять расчет параметров напряженно-деформированного состояния композита на макро- и микромасштабных уровнях для разных схем нагружения. Композит изготовлен по технологии спекания и имеет ячеистую микроструктуру, при которой частицы SiC, сосредоточенные по границам спеченных матричных гранул из алюминиевого сплава В95, образуют прослойку. В условиях горячей деформации в прослойке происходят структурные изменения, приводящие к изменению ее эффективных свойств. Чтобы учесть этот факт, эффективные свойства прослойки для условий пластического течения определяли по правилу смеси в зависимости от объемного содержания матрицы и наполнителя в материале композита. С использованием разработанной модели осуществлено моделирование напряженно-деформированного состояния композита на макро- и микромасштабных уровнях для трех случаев нагружения: растяжение, сжатие, сдвиг. Построены поля распределения эквивалентной деформации и среднего нормального напряжения в узлах конечно-элементной сетки случайно выбранного фрагмента микроструктуры композита. Выявлено формирование зон локальной пластической деформации и концентрации растягивающих напряжений, которые наиболее неблагоприятны с точки зрения вероятности внутреннего разрушения.

Ключевые слова: металломатричный композит, микроструктура, вычислительная модель, конечно-элементное моделирование, напряженно-деформированное состояние.

1. Введение

Алюминиевые металломатричные композиционные материалы (ММК) – это новый класс гетерофазных конструкционных материалов, состоящих из пластичной металлической матрицы и армирующего наполнителя. Уникальное сочетание прочностных и пластических свойств позволяет использовать данные материалы в различных отраслях машиностроения и транспортного строительства, при изготовлении деталей электротехнического назначения, элементов авиационной и ракетно-космической техники, а также в качестве покрытий [1–2]. Как правило, металломатричные композиты имеют четкую границу раздела своих компонентов и характеризуются ярко выраженной структурной неоднородностью. Она является причиной того, что при пластической деформации либо в процессе эксплуатации изделий из immore S V et al. (A commutational model of V05/810, (7075/810,) charing metric composite

Smirnov S.V. et al. / A computational model of V95/SIC_p (7075/SIC_p) aluminum matrix composite applied to stress-strain state simulation under tensile, compressive and shear loading conditions http://dream-journal.org ММК имеет место деградация их свойств, определяющаяся изменениями, происходящими в материале на разных масштабных уровнях начиная с микроуровня. Этот факт обусловил необходимость проведения исследований механического поведения композиционных материалов как многоуровневых самосогласованных систем с целью установления закономерности развития разрушения материала, начиная с самой ранней стадии деформирования. Такие исследования являются комплексными и базируются на использовании методов физического материаловедения, механики сплошных сред и вычислительной механики. По результатам таких работ возможно создание научно-обоснованных технологий изготовления изделий методами пластического формоизменения, а также прогнозирование и контроль свойств применяемых композиционных материалов.

Разрушение материалов при пластической деформации представляет собой сложный последовательный многостадийный процесс возникновения и развития внутренних повреждений [3–5]. Эти микродефекты, как правило, образуются путем разрушения менее пластичных структурно-фазовых составляющих или при расслоении межфазных границ и, объединяясь, формируют зоны предразрушения материала. Величину повреждений связывают с локальными пластическими сдвигами в микрообъёмах материала и оценивают по величине предельной накопленной деформации до разрушения, зависящей в свою очередь от истории изменения напряженно-деформированного состояния (НДС) в процессе деформации [3–6]. Таким образом, адекватно описать процесс разрушения ММК возможно лишь при наличии информации об особенностях эволюции НДС в условиях развитой пластической деформации.

Решение поставленной задачи требует получения комплекса данных о структурных особенностях и реологии составляющих ММК, а также выбора способа задания его микроструктуры. Одним из подходов, применяемых к исследованию композиционных материалов как сложных нерегулярных структур, является формирование генеральной выборки случайных реализаций микроструктуры исследуемого материала, с тем чтобы вероятностные характеристики НДС для этой выборки совпадали с аналогичными характеристиками для некоторого представительного объема материала (макрообъема) [7]. При этом, как показала практика, для усреднения результатов достаточно иметь, по крайней мере, 10 реализаций микроструктуры [8]. Для реализации данного подхода используются численные методы (например метод Монте-Карло).

В настоящей работе на примере случайно выбранного фрагмента микроструктуры описана методология вычислительной постановки и численной реализации задачи моделирования напряженно-деформированного состояния металломатричного композиционного материала на макро- и микромасштабных уровнях для трех случаев нагружения (растяжение, сжатие, сдвиг) с учетом особенностей строения и реологии компонентов композита.

2. Материал и методика исследований

В качестве модельного материала использовали алюминиевый металломатричный композит, матрицей которого является гранулированный высокопрочный алюминиевый сплав B95 системы Al–Zn–Mg–Cu, следующего химического состава, мас. %: 5–7 Zn; 1,8–2,8 Mg; 1,4–2 Cu; до 0,5Fe; до 0,5 Si; 0,2–0,6 Mn; 0,1–0,25 Cr; до 0,05 Ni до 0,05 Ti. В качестве наполнителя использованы частицы карбида кремния SiC, имеющие форму неправильных призм или пластин со средним размером 4 мкм [9]. Содержание SiC в композите составляет 30 об. %. Данный материал изготовлен методом спекания, вследствие чего имеет ячеистую микроструктуру, при которой частицы наполнителя SiC сосредоточены по границам спеченных алюминиевых матричных гранул. Микроструктура MMK представлена на рис. 1 (снимки сделаны на растровом электронном микроскопе). Размер гранул матрицы составляет от 70 до 20 мкм. Частицы SiC, непосредственно контактирующие с гранулами матрицы, образуют с ней достаточно прочные диффузионно-адгезионные связи. Частицы SiC, находящиеся в контакте между



собой, весьма слабо связаны друг с другом. Таким образом, каждая гранула матрицы находится в окружении пористой малосвязной прослойки, состоящей из скоплений частиц SiC. Более подробно структурные особенности данного композита описаны в работе [9].



Рис. 1. Микроструктура исследуемого композита: М – гранулы матрицы

На основе двухуровневого структурно-феноменологического подхода [10] разработана 3D вычислительная модель пластической деформации исследуемого металломатричного композита, учитывающая основные особенности строения и реологии его компонентов. Модель представляет собой композицию из структурно-неоднородного микрообъема MMK в окружении буферного слоя с усредненными механическими свойствами композита. В такой постановке решения задачи на макро- и микромасштабных уровнях являются связными и корректными при рассмотрении больших пластических деформаций, поскольку устраняется проблема нетипичного поведения структурных компонент вблизи свободных граней микрообъема MMK. Граничные условия задаются микрообъему MMK по результатам решения задачи на макроуровне, а выполняющие роль буфера слои материала дают возможность передать условия нагружения для рассматриваемой микрочастицы MMK адекватно реальным. Считается, что в пределах структурных элементов модели остаются справедливыми все феноменологические уравнения и соотношения механики континуума.

При проектировании микрообъема исследуемого ММК В95/SiC был использован опыт авторов, полученный при разработке микромеханической вычислительной модели ММК Al/SiC с призматическими включениями SiC [11]. На основании данных, полученных в работе [9], полагали, что между прослойкой наполнителя и гранулами алюминиевой матрицы ММК существует идеальная адгезионная связь. В результате микрообъем ММК представляет собой куб с длиной ребра 150 мкм, состоящий из склеенных между собой однородных 3D областей, имитирующих структурные составляющие композита – ячейки структуры, заполненные материалом матрицы и карбидокремниевую прослойку с эффективными свойствами. Толщина буферного слоя, окружающего микрообъем ММК, принята равной его линейному размеру. Таким образом, геометрическая модель ММК представляет собой куб с для построения 3D конечно-элементной сетки использовали разработанный ранее программный комплекс [12], предназначенный для построения трехмерных сеток по геометрически нерегулярным структурам (рис. 2).





Рис. 2. Трехмерная вычислительная модель ММК: 1 – прослойка; 2 – буферный слой; 3 – гранулы матрицы

Свойства буферного слоя определяли экспериментально¹ при испытаниях на осадку образцов ММК на макроуровне со скоростью деформации 1 1/с при температуре 400 °С. Материал буферного слоя рассматривали как изотропную упругопластическую и пластически несжимаемую среду. Такая же модель среды была выбрана для описания материала матрицы ММК (сплава В95), особенности деформационного упрочнения которой в аналогичных условиях нагружения заимствовали из справочных данных [13]. Кривые деформационного упрочнения, описывающие реологические свойства соответствующих компонентов модели ММК в виде зависимостей напряжения течения σ, от степени деформации ε, представлены на рис. 3 кривыми 2 и 3. Эффективные свойства прослойки определить экспериментально (например методом кинетического микроиндентирования) не представляется возможным, ввиду больших технических сложностей проведения измерений в условиях высоких температур. Кроме того, экспериментально установлено, что в условиях горячего прессования ММК с ячеистой микроструктурой (в диапазоне температур 400-600 °C) в прослойке происходят структурные изменения, связанные с затеканием матрицы между частицами SiC и приводящие к изменению эффективных свойств прослойки по мере нагружения ММК (рис. 4) [14]. Поэтому в настоящей работе для их определения в условиях пластического течения применили правило смеси в зависимости от объемного содержания матрицы и наполнителя в материале ММК. При этом использовали допущение о том, что объемная доля прослойки в материале ММК не меняется. Полученную в результате расчетов кривую, описывающую реологию прослойки (рис. 3, кривая 1), задавали с использованием модели изотропной упругопластической и пластически-несжимаемой среды.

Упругие постоянные для материала матрицы принимали соответственно: модуль Юнга $E = 30 \Gamma \Pi a$ и коэффициент Пуассона v = 0,36 [15]. При нахождении эффективных упругих констант прослойки приняли допущение о том, что эффективные значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона соответствуют среднему арифметическому значений модуля Юнга и коэффициента Пуассона для сплава B95 и карбида кремния, а именно: $E = 205 \Gamma \Pi a$; v = 0,275. Эффективные значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона для сплава B95 и карбида кремния пуассона для буферного слоя получили усреднением по методу Фойгта в зависимости от объемного содержания сплава B95 и карбида кремния в материале MMK: $E = 82,5 \Gamma \Pi a$; v = 0,335.

¹ Экспериментальные исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования ИМАШ УрО РАН

Smirnov S.V. et al. / A computational model of V95/SIC_p (7075/SIC_p) aluminum matrix composite applied to stress-strain state simulation under tensile, compressive and shear loading conditions http://dream-journal.org





Рис. 3. Кривые деформационного упрочнения прослойки (1), материала ММК B95/30%SiC (2) и сплава B95 (3) при температуре 400 °C и скорости деформации 1 1/с.



Рис. 4. Микроструктура ММК после горячей пластической деформации

Численные расчеты механического поведения ММК производили в квазистатической постановке на его трехмерной геометрической вычислительной модели в программном комплексе ANSYS на вычислителе кластерного типа «URAN» ИММ УрО РАН. Моделировали деформацию, соответствующую трем случаям нагружения: одноосное растяжение и сжатие вдоль вертикальной оси *y* и сдвиг в плоскости *xy* (рис. 5). Граничные условия задавали в перемещениях U_i^k по *k*-м граням буферного слоя (k = 1; 2; 3; 4) в направлении координатной оси *i* (i = x, y, z) соответственно. При одноосном растяжении или сжатии куба вдоль оси *y* для граней 2; 3; 4, совпадающих с координатными плоскостями, задавали нулевые значения перемещений в направлении осей *y*, *x*, *z*, соответственно. Для создания условий сдвига в плоскости *xy* для грани 1 задавали нулевые перемещения вдоль оси *y*, для грани 2 – вдоль осей *x* и *y*, для грани 4 – вдоль оси *z*. Предельную величину нагрузки в перемещениях задавали из условия обеспечения величины степени эквивалентной макродеформации ε геометрической



модели, равной 0,15. Величина є при растяжении (сжатии) соответствует логарифмической деформации и определяется как:

 $\varepsilon = \left| \ln \frac{y_1}{y_0} \right|,$

при сдвиге:

$$\varepsilon = \frac{\gamma}{\sqrt{3}},$$

где y_0 , y_1 – начальный и конечный размер геометрической вычислительной модели ММК в направлении оси *y*; γ – тангенс угла сдвига куба в плоскости *xy*.



Рис. 5. К заданию граничных условий при моделировании растяжения $(U_y^1 = 73 \text{ мкм}, U_y^2 = U_x^3 = U_z^4 = 0), \text{ сжатия } (U_y^1 = -63 \text{ мкм}, U_y^2 = U_x^3 = U_z^4 = 0),$ сдвига $(U_x^1 = 117 \text{ мкм}, U_y^1 = U_x^2 = U_y^2 = U_z^4 = 0)$

В результате моделирования были получены сведения об изменении значений компонент тензоров напряжений и приращений деформаций в каждом узле конечно-элементной сетки вычислительной модели ММК. По полученным данным построены поля распределения эквивалентной деформации и среднего нормального напряжения в узлах конечноэлементной сетки, позволяющие оценить напряженно-деформированное состояние и историю его изменения для трех рассмотренных схем нагружения исследуемого ММК.

3. Результаты и их обсуждение

Экспериментально установлено, что в условиях горячего прессования MMK (400–600 °C) в изначально хрупкой прослойке, состоящей из скоплений частиц карбида кремния, происходят структурные изменения. Под действием давления при повышенных температурах имеет место дробление больших скоплений частиц наполнителя, их перераспределение и затекание матрицы между отдельными частицами SiC [14]. Тогда фактически прослойку можно рассматривать как новый композиционный материал со смешанной структурой и свойствами, в котором каждая частица карбида кремния находится в окружении тонкого слоя сплава B95 (рис. 4). Наличие материала матрицы в прослойке является причиной того, что она может пластически деформироваться. Таким образом, по мере высокотемпературного нагружения композита эффективные свойства прослойки претерпевают значительное изменение, переходя от упругих к упругопластическим.

Smirnov S.V. et al. / A computational model of V95/SIC_p (7075/SIC_p) aluminum matrix composite applied to stress-strain state simulation under tensile, compressive and shear loading conditions http://dream-journal.org



Структурные изменения и связанные с ними изменения эффективных свойств прослойки определяют характер механического поведения ММК при пластической деформации как на макро- так и на микроскопическом уровне. Результаты численного моделирования деформации ММК на макроуровне как квазиоднородного материала с усредненными эффективными упруго-пластическими свойствами позволяют в среднем оценить уровень значений основных параметров НДС в зависимости от степени деформации ММК, а также дают принципиальную возможность для оценки усилия деформации ММК в том или ином виде нагружения и связанной с ним мощности деформирующего оборудования. В то же время моделирование на макромасштабном уровне не является информативным с точки зрения получения данных по выявлению локальных очагов концентрации напряжений и деформаций, поскольку их появление обусловлено, прежде всего, структурной неоднородностью материала.

Численное моделирование нагружения ММК на микроуровне позволило установить наличие зон локализации пластической деформации, зарождающихся в прослойке и проникающих в матрицу по мере роста величины деформации во всех трех видах нагружения. Это объясняется тем, что более прочная по сравнению с матрицей прослойка сдерживает течение пластичных гранул матрицы. Кроме того, в самой прослойке недеформируемые поверхности карбидов кремния создают условия, подобные тем, что возникают при растяжении тонкого пластичного слоя, расположенного между двумя жесткими поверхностями. Как и следовало ожидать, данные зоны ориентированы в соответствии с направлением действия максимальных касательных напряжений, т. е. под углом 45° к направлению нагружения, и определяют величину локальных пластических сдвигов в микрообъеме ММК. В качестве примера на рис. 6 приведено распределение накопленной эквивалентной деформации по центральному сечению *ху* микрообъема ММК при сжатии в зависимости от степени макродеформации композита є.

С другой стороны, твердые недеформируемые частицы наполнителя SiC, присутствующие в прослойке MMK, способствуют формированию зон концентрации растягивающих напряжений. В этом удалось убедиться, получив распределения среднего нормального напряжения σ в узлах конечно-элементной сетки микрообъема MMK. Известно, что при $\sigma > 0$ напряженное состояние характеризуется преобладанием растягивающих напряжений; при $\sigma < 0$ – сжимающих напряжений. При этом высокий уровень растягивающих напряжений способствует интенсивному пластическому разрыхлению, а значит, повышает вероятность разрушения [5–6]. В качестве примера на рис. 7 представлено распределение среднего нормального напряжения σ по центральному сечению *ху* микрообъема при сдвиге со степенью макродеформации MMK $\varepsilon = 0,15$.





а



Рис. 6. Распределение накопленной эквивалентной деформации по центральному сечению ху микрообъема ММК при сжатии со степенью макродеформации: *a* – ε = 0,002; *б* – ε = 0,15 (визуализация приведена на недеформированной структуре сечения, окружностями показаны гранулы матрицы)

page 16÷27

25





Рис. 7. Распределение среднего нормального напряжения σ, МПа по центральному сечению *ху* микрообъема ММК при сдвиге со степенью макродеформации ε = 0,15 (визуализация приведена на недеформированной структуре сечения, окружностями показаны гранулы матрицы)

Эффект появления концентраций растягивающих напряжений выявлен при моделировании деформации растяжения и сдвига. При сжатии подобного эффекта не выявлено, что очевидно связано с тем, что высокий уровень сжимающих макронапряжений при данной схеме нагружения оказывается достаточным для того, чтобы нивелировать микроскопические зоны растягивающих напряжений, возникновение которых при сжатии, как показано в работах [8, 11], возможно вследствие структурной неоднородности материала.

4. Заключение

На основе двухуровневого структурно-феноменологического подхода разработана 3D вычислительная модель деформации ячеистой структуры алюминиевого металломатричного композита B95/SiC, учитывающая особенности строения и реологии его компонентов. Модель представляет собой композицию из структурно-неоднородного микрообъема материала в окружении буферного слоя с усредненными механическими свойствами композита. В такой постановке решения задачи на макро- и микромасштабных уровнях являются связными и корректными при рассмотрении больших пластических деформаций, поскольку устраняется проблема нетипичного поведения структурных компонент вблизи свободных граней микрообъема композита. Граничные условия задаются микрообъему по результатам решения задачи на макроуровне, а выполняющие роль буфера слои материала дают возможность передать условия нагружения для рассматриваемой микрочастицы композита адекватно реальным. Показана возможность использования данной модели для моделирования механического поведения исследуемого ММК на макро- и микромасштабных уровнях для трех случаев нагружения: растяжение, сжатие, сдвиг.

Построены поля распределения эквивалентной деформации и среднего нормального напряжения в узлах конечно-элементной сетки микрообъема исследуемого композита, позволяющие описать неоднородность напряженно-деформированного состояния ММК на микроуровне. Установлено формирование зон локальной пластической деформации и концен-



трации растягивающих напряжений в микрообъеме ММК вследствие структурных особенностей композита и связанной с ними несовместности деформаций его компонентов.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Н.С. Мичурову за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РНФ № 14-19-01358 в части разработки вычислительной модели ММК B95/SiC.

Литература

1. Курганова Ю. А., Колмаков. А. Г. Конструкционные металломатричные композиционные материалы : учебное пособие. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. – 141 с.

2. The Tribological Performances of a NiCrBSi–TiC Laser-Clad Composite Coating under Abrasion and Sliding Friction / A. V. Makarov, N. N. Soboleva, I. Yu. Malygina, A. L. Osintseva // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 3. – P. 83–97. – URL: http://dream-journal.org/issues/2015-3/2015-3_33.html

3. Broek D. Elementary engineering fracture mechanics. – Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984. – 469 p.

4. Lemaitre J. A., Lippmann H. A. Course on Damage Mechanics. – Berlin : Springer–Verlag, 1996. – 228 p.

5. Smirnov S. V. Accumulation and healing of damage during plastic metal forming: Simulation and experiment // Key Engineering Materials. – 2013. – Vol. 528. – P. 61–69. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.528.61

6. Колмогоров В. Л. Механика обработки металлов давлением : учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Екатеринбург : Издательство УГТУ–УПИ, 2001. – 836 с.

7. Buryachenko V. Micromechanics of heterogeneous materials. – New York : Springer, 2007. – 686 p.

8. Smirnov S. V., Myasnikova M. V., Pugacheva N. B. Hierarchical simulation of plastic deformation and fracture of complexly alloyed brass // International Journal of Damage Mechanics. – 2016. – Vol. 25, no. 2. – P. 251–265. – DOI: 10.1177/1056789515577401

9. Pugacheva N. B., Michurov N. S., Senaeva E. I., Bykova T. M. Structure and thermophysical properties of aluminum-matrix composites // The Physics of Metals and Metallography. – 2016. – Vol. 117, no. 11. – P. 1144–1151. – DOI: 10.1134/S0031918X16110119

10. Mesomechanics: The microstructure-mechanics connection / G. Haritos, J. Hager, A. Amos, M. Salkind, A. Wang // International Journal of Solids and Structures. – 1988. – Vol. 24, no. 11. – P. 1081–1096. – DOI: 1081–1096. 10.1016/0020-7683(88)90007-8

11. A Hierarchial Modeling of Stress-Strain State of Multiphase Material Subjected to Uniaxial Loading / S. V. Smirnov, A. V. Konovalov, M. V. Myasnikova, Yu. V. Khalevitsky, A. S. Smirnov, A. S. Igumnov // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1785. – P. 040066-1–040066-4. – DOI: 10.1063/1.4967123

12. Халевицкий Ю. В., Мясникова М. В., Коновалов А. В. Приёмы создания вычислительной модели представительных объёмов металломатричного композита Al/SiC с внутренней структурой // Математическое моделирование в естественных науках. – 2014. – Т. 1. – С. 277–280.

13. Полухин П. И., Гун Г. Я., Галкин А. М. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов. – М. : Металлургия, 1983. – 352 с.

14. Effect of Hot Plastic Deformation on the Structural State of a Al-10%SiC Composite / N. B. Pugacheva, D. I. Vichuzhanin, N. S. Michurov, A. S. Smirnov // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1915, iss. 1. – P. 030022. – DOI: 10.1063/1.5017342

15. Cobden R. Aluminium. Physical Properties, Characteristics and Alloys : TALAT Lecture 1501. – EAA–European Aluminium Association, 1994. – 66 p.



EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITES CONTAINING SILICON CARBIDE

N. B. Pugacheva*, I. Yu. Malygina, N. S. Michurov, E. I. Senaeva, N. P. Antenorova

Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, Russia

*Corresponding author. E-mail: <u>nat@imach.uran.ru</u> Address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, Ekaterinburg, Russian Federation Tel.: +7 (343) 375 35 91; fax: +7 (343) 374 53 30

The paper studies the microstructure, phase and chemical compositions and hardness of composites with a D16 alloy matrix and SiC as a filler in the amounts of 10, 20 and 30 % after quenching from 540 °C followed by aging at temperatures of 120 and 170 °C. It has been found that the matrix has a grain structure, the grain size being determined by the size of the granules; namely, the coarser the granules (5 to 150 μ m), the larger the grains (0.05 to 5 μ m, respectively). Needleshaped particles, up to 2 µm long and 0.5 µm wide, of the S-phase of Al₂CuMg precipitate on the matrix grain boundaries. At a quenching temperature of 540 °C, all the reinforcing intermetallics dissolve in the metal matrix, with the formation of low-melting eutectics according to the reaction $\alpha + S(Al_2CuMg) \rightarrow L$; eutectic structural constituents of two chemical compositions are formed – one including the copper- and zinc-enriched S-phase, the other containing magnesium. Herewith, the melt flows into the micropores among the filler particles, this being manifested especially clearly in the composite with 30 vol % SiC. Silicon carbide partially dissolves with the formation of Al₄SiC₄. Hardness measurements demonstrate that, after sintering, in the initial composites there are internal micropores at the interfaces of three and more SiC filler particles, and this decreases hardness from 107 HV 5 at 5% SiC to 71.6 HV 5 at 30 % SiC. Heating and holding at 540 °C increases the values of hardness due to lower porosity, these values being further increased by aging at 120 and 170 °C. It is proposed that heating to 540 °C be used to perform heat-deformation processing of the studied composites after sintering in order to decrease porosity, to ensure strong diffusion bonding of the matrix to the filler particles and to form the most homogeneous possible structure, aging at 120 or 170 °C being used for the final hardening of finished products.

Keywords: composite, matrix, filler, eutectics, quenching, aging, intermetallics, hardness

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.028-036

References

1. Fernández R., González-Doncel G. Understanding the creep fracture behavior of aluminum alloys and aluminum alloy metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, vol. 528, iss. 28, pp. 8218–8225. DOI: 10.1016/j.msea.2011.07.027

2. Yishi S., Qiubao O., Wenlong Z., Zhiqiang L., Qiang G., Genlian F., Di Z. Composite structure modeling and mechanical behavior of particle reinforced metal matrix composites. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2014, vol. 597, pp. 359–369. DOI: 10.1016/j.msea.2014.01.024

3. Zhao Long-Zhi, Zhao Ming-Juan, Yan Hong, Cao Xiao-Ming, Zhang Jin-Song. Mechanical behavior of SiC foam-SiC particles/Al hybrid composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, vol. 19, pp. 547–551. DOI: 10.1016/S10036326(10)60106-9

4. Ortega-Celaya F., Pech-Canul M.I., Lopes-Cuevars J., Rendon-Angeles J.C., Pech-Canul M.A. Microstructure and impact behavior of Al/SiCp composites fabricated by pressureless infiltration



with different types of SiCp. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, vol. 183, nos. 2–3, pp. 368–373. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.10.029

5. Konovalov A.V., Smirnov S.V. The state of the art and lines of research in the field of Al/SiC metal matrix composites. *Konstruktsii iz Kompozitsionnykh Materialov*, 2015, no. 1, pp. 30–35. (In Russian).

6. Pugacheva N.B., Michurov N.S., Bikova T.M. The Structure and Properties of the 30Al-70SiC Metal Matrix Composite Material. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 6, pp. 6–18. Available at: <u>http://dreamjournal.org/issues/2015-6/2015-6/56.html 11</u>

7. Pugacheva N.B., Michurov N.S., Bykova T.M. Structure and properties of the Al/SiC composite material. *Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, no. 6, pp. 634–640. DOI: 10.1134/S0031918X16060119

8. Smirnov A.S., Konovalov A.V., Muizemnek O.Yu. Modelling and Simulation of Strain Resistance of Alloys Taking into Account Barrier Effects. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 1, pp. 61–72. Available at: http:// dream-journal.org/issues/2015-1/2015-1_18.html

 Khalevitsky Yu.V., Myasnikova M.V., Konovalov A.V. Ways of creating a computational model of the representative volumes an Al/SiC metal matrix composite with an internal structure. *Matematicheskoe Modelirovanie v Estestvennykh Naukakh*, 2014, vol. 1, pp. 277–280. (In Russian).
 Kolachev B.A., Yelagin V.I., Livanov V.A. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka

metallov [Metal Science and Heat Treatment of Metals]. M, MISIS Publ., 2001, 416 p. (In Russian).

11. Fridlyander I.N. Modern Aluminum and Magnesium Alloys and Composite Materials Based on Them. *Metal Science and Heat Treatment*, 2002, vol. 44, iss 7, pp. 292–296. DOI: 10.1023/A: 1021255804324

12. Lee Doh-Jae, Vaudin M.D., Handewerker C.A., Katter U.R. Phase Stability and Interface Reactions in the Al-SiC System. In: *Mater. Res. Symp. Proc.*, 1988, vol. 120, pp. 293. DOI: 10.1557/PROC-120-357

13. Ibrahim A.I., Mohamed F.A., Lavernia E.J. Particular reinforced metal matrix composites – a review. *Journal of Materials Science*, 1991, vol. 26, iss. 5, pp. 1137–1156. DOI: 10.1007/BF00544448

14. Pugacheva N.B., Michurov N.S., Senaeva E.I. Structure and thermophysical properties of aluminum-matrix composites. *Physics of Metals and Metallography*, 2016, no. 11, pp. 1144–1151. DOI: 10.1134/S0031918X16110119



Подана в журнал: 03.11.2017 УДК 620.186.1 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.028-036

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С КАРБИДОМ КРЕМНИЯ

Н. Б. Пугачева*, И. Ю. Малыгина, Н. С. Мичуров, Е. И. Сенаева, Н. П. Антенорова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: <u>nat@imach.uran.ru</u> Адрес для переписки: 620049, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34, Российская Федерация Тел.: +7 (343) 375–35–91; факс: +7 (343) 374–53–30

Исследована микроструктура, фазовый и химический составы и твердость композитов с матрицей из сплавов Д16 с содержанием наполнителя – карбида кремния SiC – 5, 10, 20 и 30 % после закалки от 540 °C и последующего старения при температурах 120 и 170 °C. Установлено, что матрица в исследованных композитах имеет зеренное строение, причем размер зерен определяется размерами гранул: чем крупнее гранулы (от 5 до 150 мкм), тем больше размер зерна (от 0,05 до 5 мкм) соответственно. Определено, что по границам зерен металлической матрицы выделяются частицы S-фазы Al₂CuMg игольчатой формы, длина частиц достигает 2 мкм при ширине 0,5 мкм. При температуре 540 °C происходит растворение всех упрочняющих интерметаллидов в металлической матрице и образуется легкоплавкая эвтектика по реакции α +S(Al₂CuMg) \rightarrow L, после охлаждения которой формируются эвтектические структурные составляющие двух химических составов: первый включает S-фазу, обогащенную медью и цинком, а второй – магнием. При этом происходит затекание расплава в микропоры между частицами наполнителя, что особенно ярко проявилось в композите с 30 об. % SiC. При этом происходит частичное растворение карбида кремния с образованием соединения Al₄SiC₄. Замеры твердости показали, что в исходных композитах после спекания присутствуют внутренние микропоры на участках стыка трех и более частиц наполнителя SiC, что сказывается на уменьшении твердости от 107 HV 5 при 5 % SiC до 71,6 HV 5 при 30 % SiC. Нагрев и выдержка при температуре 540 °C привели к повышению значений твердости за счет снижения пористости, а старение при 120 и 170 °C дополнительно увеличило эти значения. Предложено использовать нагрев до 540 °C для проведения термодеформационной обработки исследованных композитов после спекания для снижения пористости, установления прочных диффузионных связей между матрицей и частицами наполнителя, а также формирования максимально однородной структуры, а старение при 120 или 170 °С – для окончательной упрочняющей обработки готовых изделий.

Ключевые слова: композит, матрица, наполнитель, эвтектика, закалка, старение, интерметаллиды. твердость.

1. Введение

Композиционные материалы с алюминиевой матрицей в последние годы привлекают пристальное внимание исследователей и конструкторов. Это обусловлено особыми свойствами этих композитов, а именно, сочетанием высоких прочностных характеристик, хорошей технологической обрабатываемости при относительно низкой стоимости [1–5]. В качестве металлической матрицы используют технический алюминий или такие алюминиевые сплавы, как АМг6, В95, Д16 и др. Эти сплавы характеризуются малой плотностью, высокой **Pugacheva N.B.** et al. / Effect of heat treatment on the structure and phase composition of aluminum matrix

composites containing silicon carbide



электропроводностью, удовлетворительной коррозионной стойкостью. Если при анализе алюмоматричных композитов (АМК) с матрицей из технического алюминия или термически неупрочняемых сплавов (таких как АМг6) на первое место выступают соотношение размера матричных гранул и частиц наполнителя SiC [6-9], то при использовании термически упрочняемых сплавов, таких как В95 и Д16, весьма важно структурное состояние матрицы, определяемое режимом термической обработки. Для АМК с матрицей из термически упрочняемых сплавов появляется дополнительная возможность повышения прочностных свойств или улучшения технологической обрабатываемости за счет проведения упрочняющей термической обработки, заключающейся в закалке и старении [10, 11]. До сих пор исследования алюмоматричных композитов (АМК) касались в основном методов их получения и оценки структуры и свойств. Все больший интерес вызывают работы, посвященные исследованиям специальных технологических обработок (термической и термо-деформационной) на изменение структуры, фазового состава и свойств АМК. В связи с этим актуальным является исследование влияния термической обработки на изменения структуры, фазового и химического составов АМК с матрицей из термически упрочняемых сплавов и карбидам кремния SiC в качестве наполнителя.

2. Материалы и методы исследования

Исследована микроструктура, фазовый и химический составы, твердость композитов с матрицей из сплавов Д16 и с содержанием наполнителя – карбида кремния SiC – 5, 10, 20 и 30 % после термической обработки по следующим режимам: 1) нагрев до 540 °C, выдержка 15 мин, закалка в воде; 2) нагрев до 540 °С, выдержка 15 мин, закалка в воде; старение 120 °С 24 ч; 3) нагрев до 540 °С, выдержка 15 мин, закалка в воде; старение 170 °С 10 ч. Для получения композитов использовали гранулированный сплав Д16 следующего химического состава, мас. %: до 0,3 Zn; 1,2-1,8 Mg; 3,8-4,9 Cu; до 0,5 Fe; до 0,5 Si; 0,3-0,9 Mn; 0,1-0,25 Cr; до 0,5 Ni до 0,1 Ti, Al – остальное. Композиты получены методом спекания по технологии ВИАМ (г. Москва). В дальнейшем для получения изделий требуемых размеров и формы спеченные композиты подвергают деформационной обработке, которая чаще всего проводится при повышенных температурах, обеспечивающих твердорастворное состояние матрицы. Проведение операции закалки имело две цели: 1) растворить все интерметаллиды в матрице и сформировать пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в ГЦК-решетке алюминия для получения максимальной пластичности композитов, необходимой для реализации деформационно-термической обработки заготовок; 2) увеличить прочность связей матрицы с наполнителем за счет их диффузионного взаимодействия в условиях образования легкоплавких эвтектик, которые, как известно [12, 13], могут образовываться в сплаве при температурах 480 °С и выше. Старение проводили для подтверждения возможности упрочнения матрицы частицами T-(Mg₃Zn₃Al₂); η -(MgZn₂) и S-(Al₂CuMg); Al₄SiC₄ и Al₄C₃ которое следует рекомендовать в качестве заключительного этапа технологической обработки готового изделия.

Микроструктуру АМК исследовали на поперечных шлифах с помощью оптического микроскопа NEOPHOT-21. Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000 в монохроматизированном Ка излучении хромового анода в узком интервале дифракционных максимумов с максимальной интенсивностью для фаз *T*–(Mg₃Zn₃Al₂), η–(MgZn₂), *S*–(Al₂CuMg), Al₄SiC₄ и Al₄C₃ при скорости вращения гониометра 0,25 град./мин. Локальный химический состав в точке диаметром 1 мкм или на участке поверхности размерами 100×100 мкм определяли на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGAII XMU (Чехия) с волнодисперсионной и энергодисперсионной приставками фирмы OXFORD, оснащенными программным обеспечением INCA. Значения твердости AMK определяли методом Виккерса на приборе Akashy при нагрузке 5 кг. Кроме того, дополнительные сведения о фазовом составе получали при анализе линий Кикучи методом дифракции обратно-

Pugacheva N.B. et al. / Effect of heat treatment on the structure and phase composition of aluminum matrix composites containing silicon carbide



отраженных электронов при помощи приставки Oxford NKLNordlysF+ с программным комплексом HKL Channel 5.

3. Обсуждение результатов

Известно [10, 11], что в термически упрочняемых алюминиевых сплавах, таких как сплавы Д16 и B95, происходят следующие эвтектические реакции: при температурах 380–480 °C L $\rightarrow \alpha + T(Mg_3Zn_3Al_2)$ и/или L $\rightarrow \alpha + \eta$ (MgZn₂), а при более высокой температуре 530–540 °C L $\rightarrow \alpha + S(Al_2CuMg)$. Частицы η- и *T*-фаз имеют размеры порядка 20–50 нм и равномерно распределены по всему объему сплава, они наблюдаются только методом просвечивающей электронной микроскопии. Для исследуемых AMK приготовить фольгу для такого анализа невозможно, поскольку при электрополировке частицы наполнителя SiC будут выкрашиваться, при этом делая края образовавшихся «дырок» не просвечивающими для пучка электронов. Установить присутствие частиц η- и *T*-фаз возможно рентгеноструктурным методом только при малых скоростях вращения гониометра, чтобы выделить дифракционные максимумы максимальной интенсивности из линий фона. С этой целью все образцы исследовали в узких интервалах углов, соответствующих наиболее сильным дифракционным максимумам искомых фаз.

Частицы S-фазы Al₂CuMg имеют игольчатую форму, длина частиц достигает 2 мкм при ширине – 0,5 мкм. Выделяются частицы S-фазы по границам зерен алюминиевой матрицы (рис. 1). Размер зерна зависит от размера гранул матрицы: чем больше размер гранулы, тем крупнее зерно в ней. Размер гранул матрицы составляет от 10 до 150 мкм, а размеры зерна меняются от 0,05 до 5 мкм. Наличие S-фазы по границам зерен матрицы зафиксировано микрорентгеноспектральным анализом и при анализе линий Кикучи для этой фазы в обратно-рассеянных электронах. Кроме того, S-фаза выявлена при рентгеноструктурном анализе.



Рис. 1. Микроструктура исследованных алюмоматричных композитов: М – матрица; S – частицы интерметаллидов Al₂CuMg

Ранее экспериментально было установлено, что перед началом плавления композитов в матрице из сплава В95, близкого по химическому составу сплаву Д16, происходит эндо-

Pugacheva N.B. et al. / Effect of heat treatment on the structure and phase composition of aluminum matrix composites containing silicon carbide



термическое превращение (рис. 2). Выполненный в данной работе металлографический анализ показал, что при температуре выдержки 540 °C, которая несколько выше температуры зафиксированного эндотермического превращения, происходит локальное оплавление, причем более развито оно по границам зерен матрицы по реакции: $\alpha + S(Al_2CuMg) \rightarrow L$. Таким образом, для композитов с матрицей из сплава Д16 также характерно эндотермическое превращение, подобно установленному нами ранее [14].



Рис. 2. Пример ДСК-кривой для композита с матрицей B95 и 20 об. % SiC [14]

Экспериментально было установлено, что в исследованных АМК присутствует эвтектика двух составов: первый включает *S*-фазу, обогащенную медью и цинком, а второй – магнием (рис. 3). Появление жидкой фазы вблизи частиц наполнителя облегчает растворение карбида кремния SiC, хотя согласно диаграмме состояния системы Al–SiC [12, 13] эвтектическое превращение в ней происходит при более высокой температуре 578 °C. Частичное растворение SiC в расплаве экспериментально зафиксировано при микрорентгеноспектральном анализе: в эвтектике обнаружен кремний в количествах до 12 мас. %, причем в эвтектике, обогащенной магнием содержание кремния в 2–3 раза выше, чем в эвтектике, обогащенной медью и цинком. Образовавшийся при 540 °C расплав проникает между частицами SiC, что способствует «залечиванию» микропор на участках стыка в трех и более частиц наполнителя SiC.

Выполненный фазовый рентгеноструктурный анализ в узком интервале углов при малой скорости вращения гониометра зафиксировал в АМК следующие фазы: Al₄SiC₄ на всех исследованных образцах, а также η –(MgZn₂) и S–(Al₂CuMg) на всех образцах после старения при температуре 170 °C. Тем не менее, значения твердости после старения при 120 °C увеличилось на 25 %, что свидетельствует о дисперсионном твердении матрицы. Очевидно, при этой температуре выделяются более дисперсные частицы, дифракционные максимумы которых не удалось выделить из линии фона из-за слишком малых областей когерентного рассеяния.

Измерение значений твердости показало, что с увеличением содержания наполнителя в композитах в исходном состоянии происходит уменьшение твердости на 25 %. Это обусловлено увеличением количества внутренних пор в местах контакта трех и более частиц наполнителя SiC. Проведение выдержки при температуре 540 °C в течение 15 мин привело к частичному залечиванию пор путем затекания в них расплава, при этом образование эвтектических структур при охлаждении до комнатной температуры не снизило значение твердости (см. таблицу).







Mg Ka1_2



в





Рис. 3. Распределение элементов в эвтектике, образовавшейся при нагреве и выдержке при 540 °C в композите Д16 + 30 % SiC

	Содержание наполнителя SiC, об. %	Режим обработки			
№		Заготовка после спекания	Закалка 540°, 15 мин вола	Закалка + старение 120 °C, 24 ч	Закалка + старение 170 °C, 10 ч
1	5	107	101	127	110
1	3	107	101	127	110
2	10	95,3	110	125	109
3	20	95,3	105	127	109
4	30	71,6	95,3	58,8	96,5

Pugacheva N.B. et al. / Effect of heat treatment on the structure and phase composition of aluminum matrix composites containing silicon carbide

http://dream-journal.org



Полученные результаты позволяют предложить температуру 540 °C для использования при термо-деформационной обработке спеченных заготовок из исследованных композитов после их спекания. Такая обработка позволит устранить внутреннюю микропористость композитов за счет затекания образовавшегося расплава в существующие микропоры, а также обеспечит формирование прочного диффузионного взаимодействия матрицы с частицами наполнителя с образованием промежуточного химического соединения Al₄SiC₄. Необходимы дальнейшие дополнительные исследования влияния степени деформации при различных температурах на структурное состояние AMK, позволяющие выбрать наиболее благоприятные условия деформирования не только с целью залечивания пор, но и с точки зрения разбиения скелетообразных эвтектических структур.

4. Выводы

Показано, что матрица из гранулированного сплава Д16 в исследованных АМК имеет зеренное строение, причем размер зерен определяется размерами гранул: чем крупнее гранулы, тем больше размер зерна. Размер гранул матрицы составляет от 10 до 150 мкм, а размеры зерна меняются от 0,05 до 5 мкм. По границам зерен металлической матрицы при медленном охлаждении из однофазной области сплава Д16 или после старения выделяются частицы *S*-фазы Al₂CuMg игольчатой формы, длина частиц достигает 2 мкм при ширине 0,5 мкм.

Установлено, что при температуре 540 °С происходит растворение всех упрочняющих интерметаллидов в металлической матрице исследованных АМК, а также образуется легкоплавкая эвтектика по реакции $\alpha + S(Al_2CuMg) \rightarrow L$. В результате после охлаждения в воде образуются эвтектические структурные составляющие двух химических составов: первый включает *S*-фазу, обогащенную медью и цинком, а второй – магнием.

Образование легкоплавкой эвтектики в исследованных композитах при температуре выдержки 540 °С приводит к затеканию расплава в микропоры между частицами наполнителя, что особенно ярко проявилось в композите с 30 об. % SiC. При этом происходит частичное растворение карбида кремния с образованием соединения Al₄SiC₄, присутствие которого зафиксировано при рентгеноструктурном анализе с малой скоростью вращения гониометра.

Замеры твердости показали, что в исходных спеченных композитах присутствуют внутренние микропоры на участках стыка трех и более частиц наполнителя SiC, что сказывается на уменьшении твердости от 107 HV 5 у композита с 5 % SiC до 71,6 HV 5 у композита с 30 % SiC. Закалка от температуры 540 °C привела к повышению значений твердости за счет снижения пористости, а старение дополнительно увеличило эти значения.

Полученные результаты позволяют предложить температуру 540 °C для проведения термо-деформационной обработки исследованных композитов после их спекания для снижения пористости, установления прочных диффузионных связей между матрицей и частицами наполнителя, а также формирования максимально однородной структуры.

Благодарность

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РНФ № 14-19-01358 (в области исследованных материалов).

Литература

1. Fernandez R., Gonzalez-Doncel G. Understanding the creep fracture behavior of aluminum alloys and aluminum alloy metal matrix composites // Mater. Sci. Eng. A. – 2011. – Vol. 528. – P. 8218–8225. – DOI: 10.1016/j.msea.2011.07.027

2. Composite structure modeling and mechanical behavior of particle reinforced metal matrix composites / S. Yishi, O. Qiubao, Z. Wenlong, L. Zhiqiang, G. Qiang, F. Genlian, Z. Di // Mater. Sci. Eng. A. – 2014. – Vol. 597. – P. 359–369. – DOI: 10.1016/j.msea.2014.01.024



3. Mechanical behavior of SiC foam-SiC particles/Al hybrid composites / Long-Zhi Zhao, Ming-Juan Zhao, Hong Yan, Xiao-Ming Cao, Jin-Song Zhang // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2009. – Vol. 19. – P. 547–551. – DOI: 10.1016/S10036326(10)60106-9

4. Microstructure and impact behavior of Al/SiCp composites fabricated by pressure less infiltration with different types of SiCp / F. Ortega-Celaya, M. I. Pech-Canul, J. Lopes-Cuevars, J. C. Rendon-Angeles, M. A. Pech-Canul // Mater. Proces. Techn. – 2007. – Vol. 183. – Nos. 2–3. – P. 368–373. – DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.10.029

5. Коновалов А. В., Смирнов С. В. Современное состояние и направления исследований металломатричных композитов Al/SiC // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. – № 1. – С. 30–35.

6. Pugacheva N. B., Michurov N. S., Bikova T. M. The Structure and Properties of the 30Al–70SiC Metal Matrix Composite Material // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 6. – P. 6–18. – URL: <u>http://dreamjournal.org/issues/2015-6/2015-6/2015-6/56.html 11</u>

7. Pugacheva N. B., Michurov N. S., Bykova T. M. Structure and properties of the Al/SiC composite material // Physics of Metals and Metallography. – 2016. – Vol. 117, no. 6. – P. 634–640. – DOI: 10.1134/S0031918X16060119

8. Smirnov A. S., Konovalov A. V., Muizemnek O. Yu. Modelling and Simulation of Strain Resistance of Alloys Taking into Account Barrier Effects // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 1. – P. 61–72. – URL: http:// dream-journal.org/issues/ /2015-1/2015-1_18.html

9. Халевицкий Ю. В., Мясникова М. В., Коновалов А. В. Приемы создания вычислительной модели представительных объемов металломатричного композита Al/SiC с внутренней структурой // Математическое моделирование в естественных науках. – 2014. – Т. 1. – С. 277–280.

10. Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М. : Изд-во МИСИС, 2001. – 416 с.

11. Fridlyander I. N. Modern Aluminum and Magnesium Alloys and Composite Materials Based on Them // Metal Science and Heat Treatment. – 2002. – Vol. 44. – Iss 7. – P. 292–296. – DOI: 10.1023/A: 1021255804324

12. Phase Stability and Interface Reactions in the Al-SiC System / Doh-Jae Lee, M. D. Vaudin, C. A. Handewerker, U. R. Katter // Mater. Res. Symp. Proc. – 1988. – Vol. 120. – P. 293. – DOI: 10.1557/PROC-120-357

13. Ibrahim A. I., Mohamed F. A., Lavernia E. J. Particular reinforced metal matrix composites – a review // Journal of Materials Science. – 1991– Vol. 26 – P. 1137–1156. – DOI: 10.1007/BF00544448

14. Pugacheva N. B., Michurov N. S., Senaeva E. I. Structure and thermophysical properties of aluminum-matrix composites // Physics of Metals and Metallography. – 2016. – No. 11. – P. 1144–1151. – DOI: 10.1134/S0031918X16110119


IR ABSORPTION SPECTRA OF TiO₂ SUBMICRON POWDERS SYNTHESIZED BY THE COMBUSTION METHOD

E. V. Mostovshchikova^{1*}, B. A. Gizhevsky¹, L. V. Ermakova²

¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskaya St., Ekaterinburg, Russian Federation ²Institute of Solid State Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 91, Pervomaiskaya St., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: <u>mostovsikova@imp.uran.ru</u> Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation Tel.: +7 343 378 38 46; fax: +7 (343) 374 52 44

A method for synthesizing titanium dioxide using a combustion reaction has been developed, and TiO₂ powders with anatase structure have been obtained. The average particle size (~ 500 nm) and the size of the coherent scattering region (~ 15 nm) are determined, as well as the specific surface, which depends on the type of fuel used in the reaction (5.5 m²/g for glycine and $30.5 \text{ m}^2/\text{g}$ for citric acid). Annealing in the air at temperatures up to T = 1050 °C leads to a change in the structural modification, resulting in powders with a rutile structure. The IR optical density spectra $D(\lambda)$ (1 to 12 µm) of TiO₂ powders are studied. The intense absorption band in the spectra is found, the position of which depends on the structural modification of TiO₂ (1.8 µm to 3.1 µm). The analysis of the $D(\lambda)$ spectra demonstrates that this band is a superposition of two absorption bands, one of which has a maximum at 1.2 µm and can be associated with Ti³⁺ ions, the other being due to the polaron-type charge carriers.

Keywords: titanium dioxide, methods for synthesizing fine powders, anatase, rutile, IR spectroscopy.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.037-047

References

1. Hu X., Li. G., Yu J.C. Design, Fabrication, and Modification of Nanostructured Semiconductor Materials for Environmental and Energy Applications. *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 5, pp. 3031–3039. DOI: 10.1021/la902142b

2. Gupta S.M., Tripathi M. A review of TiO_2 nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.*, 2011, vol. 56, pp. 1639–1657. DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1

3. Augugliaro V., Palmisano L., Sclafani A., Minero C., Pelizzetti E. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1988, vol. 16, pp. 89–109. DOI: 10.1080/02772248809357253

4. Muscat J., Swamy V., Harrison N.M. First-principles calculations of the phase stability of TiO₂. *Physical Review B*, 2002, vol. 65, pp. 224112. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.224112

5. Tanaka K., Capule M.F.V., Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, vol. 187, pp. 73–76. DOI: 10.1016/0009-2614(91)90486-S

6. Yang H., Zhu S., Pan N. Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultravioletblocking additive for films and fabrics by an improved scheme. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 92, pp. 3201–3210. DOI: 10.1002/app.20327

7. Kuznetsov V.N., Serpone N. On the Origin of the Spectral Bands in the Visible Absorption Spectra of Visible-Light-Active TiO_2 Specimens Analysis and Assignments. J. Phys. Chem. C, 2009, vol. 113, pp. 15110–15123. DOI: 10.1021/jp901034t

8. Tealdi C., Quartarone E., Galinetto P., Grandi M.S., Mustarelli P. Flexible deposition of TiO₂ electrodes for photocatalytic applications: Modulation of the crystal phase as a function of the layer thickness. *J. Solid State Chem.*, 2013, vol. 199, pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.11.019

Mostovshchikova E.V. et al. / Ir absorption spectra of TiO₂ submicron powders synthesized by the combustion method



9. Vargesse A.A, Muralidhazan K. Anatase–brookite mixed phase nano TiO₂ catalyzed homolytic decomposition of ammonium nitrate. *J. Hazard. Mater.*, 2011, vol. 192, iss. 3, pp. 1314– 1320. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.06.036

10. Gonzalez R.J., Zallen R., Berger H. Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂. *Physical Review B*, 1997, vol. 55, pp. 7014–7017. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.7014

11. Qu Z.-W., Kroes G.-J. Theoretical Study of the Electronic Structure and Stability of Titanium Dioxide Clusters $(TiO_2)_n$ with n = 1-9. J. Phys. Chem. B, 2006, vol. 110, pp. 8998–9007. DOI: 10.1021/jp056607p

12. Zanatta A.R. A fast-reliable methodology to estimate the concentration of rutile or anatase phases of TiO₂. In: *AIP Advances*, 2017, vol. 7, pp. 075201. DOI: 10.1063/1.4992130

13. Liu L., Zhao C., Li Y. Spontaneous Dissociation of CO_2 to CO on Defective Surface of $Cu(I)/TiO_{2-x}$ Nanoparticles at Room Temperature. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, pp. 7904–7912. DOI: 10.1021/jp300932b

14. Wu J., Huang C. In situ DRIFTS study of photocatalytic CO₂ reduction under UV irradiation. *Front. Chem. Eng. China*, 2010, vol. 4, pp. 120–126. DOI: 10.1007/s11705-009-0232-3

15. Sarkar T., Gopinadhan K., Zhou J., Saha S., Coey J.M.D., Feng Y.P., Ariando, Venkatesan T. Electron Transport at the TiO₂ Surfaces of Rutile, Anatase, and Strontium Titanate: The Influence of Orbital Corrugation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 44, pp. 24616–24621. DOI: 10.1021/acsami.5b06694



Подана в журнал: 16.11.2017 УДК 54.057, 535.34, 544.032.76 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.037-047

СПЕКТРЫ ИК ПОГЛОЩЕНИЯ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ ТіО₂, полученных методом горения

Е. В. Мостовщикова^{1*}, Б. А. Гижевский¹, Л. В. Ермакова²

¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С.Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация ²Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: <u>mostovsikova@imp.uran.ru</u> Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация Телефон: +7 (343)3783846; факс: +7 (343)3745244

Разработан метод синтеза порошков диоксида титана с использованием реакции горения и получены порошки TiO₂ со структурой анатаза. Определены средний размер частиц (~500 нм), размер области когерентного рассеяния (~15 нм), и удельная поверхность, которая зависит от вида используемого в реакции топлива (5,5 м²/г для глицина и 30,5 м²/г для лимонной кислоты). Показано, что отжиг в воздушной атмосфере при T = 1050 °C приводит к изменению структурной модификации, в результате получены порошки со структурой рутила. Исследованы спектры оптической плотности $D(\lambda)$ в ИК диапазоне (1–12 мкм). В спектрах оптической плотности обнаружена интенсивная полоса поглощения сложной формы, положение которой зависит от структурной модификации TiO₂ (1,8–3,1 мкм). Из анализа спектров следует, что данная полоса является суперпозицией двух полос поглощения, одна из которых имеет максимум при 1,2 мкм и может быть связана с ионами Ti³⁺, а другая – с поглощением света носителями заряда поляронного типа.

Ключевые слова: диоксид титана, методы получения мелкодисперсных порошков, анатаз, рутил, ИК спектроскопия.

1. Введение

Диоксид титана TiO_2 активно изучается в течение последних десятилетий, поскольку имеет широкие перспективы экологического и энергетического применения в качестве фотокатализатора, для очищения и дезинфекции воды, газовых сенсоров и компонента солнечных батарей [1, 2]. Диоксид титана может существовать в разных структурных модификациях: рутил, анатаз, брукит. На начальных этапах изучения свойств TiO_2 в основном рассматривалась фаза рутила, поскольку анатаз является менее стабильной фазой и в большинстве случаев в результате роста монокристаллов получаются монокристаллы TiO_2 со структурой рутила. При этом фотокаталитическая активность TiO_2 со структурой рутила существенно ниже, чем у TiO_2 со структурой анатаза [3]. При уменьшении размера частиц TiO_2 до наномасштаба фаза анатаза оказывается более стабильной [4], а фотокаталитические свойства наноразмерного анатаза усиливаются по сравнению с крупноразмерным диоксидом титана за счет большей удельной поверхности нанопорошка [5].

Отметим, что разработка новых методов получения нано-и ультрадисперсных объемных материалов является актуальной задачей современной физики наноматериалов и в последнее время вызывает неослабевающее внимание исследователей, поскольку важно не только добиться уменьшения размера структурных элементов ниже пороговой величины, которое может приводить к заметному изменению свойств материала, но и подобрать условия синтеза, при которых определенные свойства материалов сохраняются или усиливаются.

Mostovshchikova E.V. et al. / Ir absorption spectra of TiO_2 submicron powders synthesized by the combustion method



В частности, это касается того факта, что наибольшая каталитическая активность анатаза реализуется, если температура его синтеза и прокаливания не превышает 500-700 °С [6]. К таким методам относится метод синтеза, в процессе которого получение нанодисперсных и субмикронных порошков происходит в волне горения смесей нитратов металлов с горючими компонентами, такими как глицин, мочевина, уротропин, лимонная кислота и др. При этом реализуется синтез оксидов (~500-600 °C) в конденсированной фазе с образованием агломерированных высокодисперсных частиц.

Одним из недостатков TiO₂, накладывающим некоторые ограничения на возможность практического применения, является большая ширина запрещенной зоны (Eg = 3,2 эВ для анатаза и 3,0 эВ для рутила [7]), поскольку это требует применения ультрафиолетового излучения для активации фотокатализа. Эта проблема решается путем легирования, создания нестехиометрии по кислороду, поскольку в результате возникают примесные уровни в запрещенной зоне, приводящие к появлению полос поглощения ниже фундаментального края и, как следствие, уменьшению энергии электромагнитного излучения, при котором идет процесс фотокатализа. Оптические свойства TiO₂ изучаются довольно активно (например обзор [7]), однако в большинстве работ исследуется высокоэнергетическая спектральная область вблизи края фундаментального поглощения. Кроме того, не рассматривается эволюция оптических свойств при изменении структурной модификации диоксида титана и недостаточно освещены оптические свойства субмикронных и нанопорошков TiO₂.

Таким образом, цели настоящей работы – разработка метода синтеза диоксида титана методом горения, определение фазовых и структурных характеристик получаемых порошков и изучение спектров поглощения полученного TiO₂ в ближнем и среднем ИК диапазоне.

2. Методика синтеза и аттестация образцов

В работе исследованы субмикронные порошки TiO₂ со структурой анатаза, рутила и в двухфазном состоянии. Субмикронные порошки диоксида титана получали методом горения [8, 9], при котором формирование дисперсных порошков диоксида титана происходило в волне горения ксерогелей комплексов нитрата титана с такими горючими компонентами (также называемыми «топливом»), как глицин и лимонная кислота. Минимизация роста размера частиц продукта достигалась за счет скоротечности воздействия на них тепловой энергии и возможности варьирования температуры реакции при изменении состава реакционной смеси, в частности, количества органической составляющей. Количество органической компоненты рассчитывали исходя из стехиометрии по уравнению химической окислительно-восстановительной реакции для каждого вида топлива: с глицином

$$TiO_{2}(NO_{3})_{2} + 1,33C_{2}H_{5}NO_{2} \rightarrow TiO_{2(s)} + 1,665N_{2(g)} + 2,66CO_{2(g)} + 3,325H_{2}O_{(g)};$$
(1)

с лимонной кислотой

$$TiO_{2}(NO_{3})_{2} + 0,667C_{6}H_{8}O_{7} \rightarrow TiO_{2(s)} + N_{2(g)} + 4,002CO_{2(g)} + 2,668H_{2}O_{(g)}.$$
 (2)

Соотношение окислителя (нитрата) к восстановителю (топливу) ϕ составляло $\phi = 0.8$ при использовании глицина и φ = 1 – в случае использования лимонной кислоты. За φ = 1 принято стехиометрическое количество восстановителя в окислительно-восстановительной реакции с участием органического топлива и нитрата, продуктами которой считаются целевой оксид, азот, углекислый газ и вода. Таким образом, количество глицина соответствовало протеканию процесса горения в окислительном режиме, количество лимонной кислоты соответствовало стехиометрическому соотношению.



Продукты синтеза во всех случаях были рентгеноаморфны. Кратковременные (3–5 ч) отжиги в воздушной атмосфере при 600 °С способствовали формированию кристаллической структуры анатаза (рис. 1).



Рис. 1. Дифрактограммы образцов TiO₂, полученных с глицином: *a* – неотожженный; *б* – отожженный при 600 °C; *в* – полученный с лимонной кислотой и отожженный при 600 °C

Для формирования фазы рутила требовалась температура T = 1050 °C, поскольку при отжигах в интервале температур 750–1000 °C наблюдалось сосуществование структурных модификаций анатаза и рутила. Исследование термической стабильности структурных модификаций образцов показало, что как в случае глицина, так и для лимонной кислоты, фаза анатаза существовала до 700 °C. Однако в случае лимонной кислоты формирование рутильной модификации происходило интенсивнее с увеличением температур отжига. Так, при 750 °C соотношение фаз анатаз : рутил составляло 90 % : 10 % для глицина и 75 % : 25 % для лимонной кислоты. Тогда как при 900 °C соотношение фаз анатаз : рутил составляло 80 % : 20 % и 55 % : 45 % соответственно.

Исследование структурных характеристик образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, результаты представлены в табл. 1 и 2. Параметры кристаллической ячейки и области когерентного рассеяния рассчитывали по программе Powder Cell.

Известно, что возникновение нестехиометрии, связанное с образованием дефектов или нарушением в регулярном расположении атомов в кристаллической решетке, может быть следствием неравновесности процессов, протекающих при синтезе неорганических соединений, в частности, методом горения. Поверхность у таких образцов очень активна, и дополнительный отжиг образцов со структурой анатаза в вакууме может быть эффективным для получения нестехиометрических составов TiO_{2-x}. С этой целью образцы подвергали отжигу в вакууме (10⁻³ мм. рт. ст.) при 700 °C. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что отжиги в вакууме способствовали ускорению фазового перехода в структуру рутила (рис. 2).

Mostovshchikova E.V. et al. / Ir absorption spectra of TiO_2 submicron powders synthesized by the combustion method



Соотношение фаз анатаз : рутил составило 94 % : 6 % для глицина и 91 % : 9 % для лимонной кислоты. Тогда как в результате отжигов при 700 °С в воздушной атмосфере формирования структуры рутила не происходило. Структурные характеристики образцов после отжига в вакууме представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1 – Структурные характеристики	образца TiO ₂ , полученного с глицином
--	---

Температура отжига °С	Структурная молификация	a, Å	c, Å	ОКР, нм
600	Анатаз	3,7794	9 4943	15.45
000	Анатаз (80 %)	3,7827	9,5116	49.40
900	Рутил (20 %)	4,5933	2,9590	61,79
1050	Рутил	4,5946	2,9608	76,52
700 (вакуум)	Анатаз (94 %)	3,7794	9,5081	21,56
	Рутил (6 %)	4,5833	2,9594	14,82

Таблица 2 – Структурные характеристики образца TiO2, полученного с лимонной кислотой

Температура отжига, °С	Структурная модификация	a, Å	c, Å	ОКР, нм
600	Анатаз	3,7833	9,4913	14,80
900 -	Анатаз (55 %)	3,7819	9,5124	43,39
	Рутил (45 %)	4,5915	2,9579	53,69
1050	Рутил	4,5954	2,9613	76,51
700 (вакуум)	Анатаз (91 %)	3,7798	9,5019	22,69
	Рутил (9 %)	4,5847	2,9667	23,18



Рис. 2. Дифрактограммы образцов TiO₂, полученных с глицином (*a*) и лимонной кислотой (*б*), после отжига в вакууме

Mostovshchikova E.V. et al. / Ir absorption spectra of TiO_2 submicron powders synthesized by the combustion method



Исследование микроструктуры диоксида титана (рис. 3) проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390LA. В случае синтеза с глицином морфология частиц TiO₂ близка к сферической. Средний размер частиц находится в интервале 450-500 нм. При использовании в качестве топлива лимонной кислоты получаемый диоксид титана значительно более агломерирован, его морфология характеризуется частицами неправильной формы, ассоциированными в более крупные агломераты, при этом определение размеров отдельно взятой частицы представляется затруднительным. Оценки удельной поверхности полученных порошков TiO₂ дают значения 5,5 м²/г для порошков, полученных с глицином, и 30,5 м²/г для порошков, полученных с лимонной кислотой. Исследования методом анализа ВЈН (метод расчета распределения пор по размерам в пористом материале по изотермам адсорбции или десорбции Баррета-Джойнера-Халенды (Barrett-Joyner-Halenda)) показали, что микросферические частицы порошков, полученных с глицином, не полые и не пористые, поэтому значения удельной поверхности не высоки. Для частиц порошков, полученных с лимонной кислотой, характерно наличие мезопор нанометровых размеров, способствующее увеличению поверхности.



Рис. 3. SEM фотографии порошков TiO₂, полученных с использованием глицина (*a*) или лимонной кислоты (б)

3. Методика измерения оптических свойств

Для измерения оптических свойств полученных субмикронных порошков диоксида титана в ближнем ИК и видимом диапазоне были приготовлены прессованные композиты из исследуемого порошка TiO_2 и CsI, который был прозрачным в ИК области диэлектриком и может быть матрицей для таких композитов. Порошки TiO_2 и CsI брали в количестве 4 и 300 мг соответственно, тщательно перемешивали в агатовой ступке и прессовали под давлением 15 МПа (величина давления, прикладываемого в процессе прессования композитов, не влияла на полученные результаты). В результате получались таблетки толщиной ~ 1 мм и диаметром ~ 12 мм.

В работе были исследованы спектры оптической плотности, рассчитываемые из спектров пропускания по формуле:

$$D(\lambda) = \ln(I/t(\lambda)), \tag{3}$$

Mostovshchikova E.V. et al. / Ir absorption spectra of TiO_2 submicron powders synthesized by the combustion method

http://dream-journal.org



где $t = I/I_0$ – пропускание света образцом; I – интенсивность света, прошедшего через образец; I_0 – интенсивность света, прошедшая через матрицу CsI без исследуемого порошка. Спектры оптической плотности не позволяют определить значение коэффициента поглощения исследуемого материала, но качественно подобны спектрам поглощения и позволяют анализировать эволюцию спектров в зависимости от изменения других свойств исследуемого диоксида титана.

Спектры пропускания были измерены в интервале 1–12 мкм при комнатной температуре с использованием призменного монохроматора.

4. Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлены спектры оптической плотности $D(\lambda)$ порошков TiO₂ после отжига при 600 °C, 900 °C и 1050 °C, имеющих разную структурную модификацию (анатаз, двухфазное состояние и рутил (табл. 1 и 2). Отметим, что наблюдаемые особенности в спектрах оптической плотности исследуемых порошков не связаны с особенностями спектра матрицы CsI, как это видно из сравнения соответствующих спектров $D(\lambda)$.



Рис. 4. Спектры оптической плотности порошков TiO₂ после отжигов на воздухе *(символы)* и в вакууме *(линия)*, а также спектр *D*(λ) прессованного порошка CsI *(звездочки)*. Обозначения у кривых: буквы соответствуют виду топлива (ЛК – лимонная кислота; Г – глицин), цифры – температуре отжига

Для однофазных порошков анатаза и рутила, приготовленных с использованием разного топлива, кривые $D(\lambda)$ практически полностью совпадают (рис. 4). Это свидетельствует о том, что для субмикронных порошков различие в удельной поверхности не приводит к изменению оптических свойств в рассматриваемом спектральном интервале. Для двухфазных порошков спектры оптической плотности отличаются, что связано с различием содержания фаз с разной структурной модификацией и будет обсуждаться ниже.

В области $\lambda > 8$ мкм в спектрах $D(\lambda)$ всех образцов наблюдается рост поглощения с ростом длины волны, связанный с началом области взаимодействия света с фононами

Mostovshchikova E.V. et al. / Ir absorption spectra of TiO_2 submicron powders synthesized by the combustion method

http://dream-journal.org

[10, 11, 12]. Наибольшая частота фононных мод, которая приводится в литературе, равна ~ 1020 см⁻¹ ($\lambda \approx 9,8$ мкм) и соответствует концевым связям Ti–O [11]. В работе [12] отмечено существенное различие фононных мод для диоксида титана со структурой рутила или анатаза, но это различие слабо проявляется на коротковолновом краю фононного поглощения. Слабые полосы поглощения в области 6,2–9,5 мкм могут быть связаны с существованием на поверхности частиц TiO₂ молекул различных карбонатов (CO₃²⁻, HCO₃⁻, H₂CO, CO₂⁻) и воды [13, 14]. Изучение этих полос не является целью настоящей работы, однако следует отметить, что их положение различается для порошков с разной структурой и не зависит от вида топлива, используемого для синтеза, и, соответственно, от размера удельной поверхности.

В ближнем ИК диапазоне видна интенсивная полоса поглощения, положение которой зависит от структурной модификации диоксида титана: для порошка со структурой анатаза максимум полосы находится при $\lambda_{max} \sim 1,7$ мкм, для порошка со структурой рутила – при ~ 3,1 мкм (рис. 4). Для порошков, представляющих смесь анатаза и рутила, приготовленных с использованием лимонной кислоты и глицина, положение этой полосы различается и соответствует ~ 2,82 мкм и 2,07 мкм. Чтобы понять наблюдаемое различие спектров $D(\lambda)$ для двухфазных порошков обратимся к данным рентгенофазного анализа. В результате отжига при T = 900 °C порошка диоксида титана, приготовленного с использованием глицина, относительный объем фаз анатаза и рутила составляет 80 % и 20 %, соответственно (табл. 1), тогда как при таком же отжиге порошка, приготовленного с использованием лимонной кислоты, относительный объем фазы рутила нарастает и составляет 45 % (табл. 2). Напомним, что при синтезе TiO₂ с использованием лимонной кислоты размер удельной поверхности порошка больше, чем при использовании глицина. Очевидно, что процесс изменения структурной модификации идет от поверхности частиц вглубь. Как видно из рис. 4, порошку, имеющему структуру рутила, соответствует большая длина волны максимума полосы в ближнем ИК диапазоне, поэтому большая λ_{max} этой полосы для порошка, приготовленного с использованием лимонной кислоты и отожженного при T = 900 °C, согласуется с большей долей рутила.

Для выяснения причины наблюдаемого изменения спектров оптической плотности в области полосы 2–5 мкм, было проведено вычитание спектров: из спектров $D(\lambda)$ порошков, отожженных при 1050 °C и 900 °C и имеющих структуру рутила или находящихся в смешанном структурном состоянии, были вычтены спектры порошков со структурой анатаза. На рис. 5. приведен результат вычитания спектров порошка анатаза до и после отжига в вакууме при T = 700 °C, который приводит к появлению дополнительных вакансий по кислороду и связанных с ними ионов Ti³⁺. Видно, что появление фазы рутила сопровождается появлением в спектре дополнительного поглощения, которое имеет вид полосы. Восстановительный отжиг также приводит к появлению дополнительного поглощения, но оно более слабое по сравнению с тем, что наблюдается при отжигах на воздухе. Как отмечалось ранее, после отжига в вакууме при 700 °С в порошках TiO₂ со структурой анатаза появлялась небольшая доля фазы рутила (табл. 1 и 2), что согласуется с появлением в спектре $D(\lambda)$ дополнительного поглощения в том же месте, что и при высокотемпературных отжигах в воздушной атмосфере. Это позволяет сделать вывод о том, что основной причиной изменения в спектрах $D(\lambda)$ является изменение структурной модификации, а не концентрации кислородных вакансий или ионов Ti³.



Рис. 5. Разность спектров оптической плотности порошков TiO₂ после отжигов при различных температурах. Обозначения у кривых: буквы соответствуют виду топлива (ЛК – лимонная кислота; Г – глицин), цифры – температуре отжига

Одно из возможных объяснений обнаруженной эволюции спектров оптической плотности может быть связано с существованием в диоксиде титана носителей заряда поляронного типа. Предположение о возможности существования носителей заряда поляронного типа в диоксиде титана подтверждается работами, в которых проводятся теоретические расчеты или изучаются кинетические свойства тонких пленок [15]. При этом делается вывод о том, что в силу различия электрон-фононной связи и различия углов между ионами кислорода и титана в TiO₂ со структурой анатаза существуют поляроны большого радиуса, а в рутиле – поляроны малого радиуса [15]. Подробное изучение указанной дополнительной полосы поглощения и установление ее природы будет проведено в отдельной работе.

5. Заключение

В работе выполнен синтез мелкодисперсных порошков диоксида титана методом горения с использованием глицина и лимонной кислоты в качестве топлива, определены структурные модификации полученных порошков в зависимости от различных температур отжигов. Установлено, что удельная поверхность субмикронных порошков влияет на скорость формирования фазы TiO₂ со структурой рутила: после отжига при одной и той же температуре, доля фазы со структурой рутила выше для порошка, имеющего большую удельную поверхность. Проведены исследования спектров оптической плотности $D(\lambda)$ полученных порошков в ближнем и среднем ИК диапазоне. Показано, что характер оптических спектров не зависит от удельной поверхности порошков, синтезированных с разным топливом. Обнаружена эволюция спектров оптической плотности (поглощения), происходящая при изменении структурной модификации TiO₂: появление фазы рутила сопровождается появлением дополнительной полосы поглощения в спектрах $D(\lambda)$ в области 2–6 мкм, которая может быть связана с существованием носителей заряда поляронного типа.

Mostovshchikova E.V. et al. / Ir absorption spectra of TiO_2 submicron powders synthesized by the combustion method



Благодарность

Работа по синтезу и аттестации исследованных порошков проведена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (тема НИОКТР № АААА-А16-116122810216-3), по оптическим исследованиям – выполнена в рамках государственного задания ФАНО России для ИФМ УрО РАН (тема «Спин», № 01201463330).

Литература

Hu X., Li. G., Yu J.C. Design, Fabrication, and Modification of Nanostructured Semicon-1. ductor Materials for Environmental and Energy Applications // Langmuir. - 2010. - Vol. 26, no. 5. -P. 3031-3039. - DOI: 10.1021/la902142b

2. Gupta S.M., Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles // Chinese Sci. Bull. - 2011. -Vol. 56. – P. 1639–1657. – DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1

3. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions / V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti // Toxicological and Environmental Chemistry. - 1988. - Vol. 16. - P. 89-109. - DOI: 10.1080/02772248809357253

Muscat J., Swamy V., Harrison N. M. First-principles calculations of the phase stability of 4. TiO₂ // Physical Review B. - 2002. - Vol. 65. - P. 224112. - DOI: 10.1103/PhysRevB.65.224112

Tanaka K., Capule M. F. V., Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic 5. action // Chem. Phys. Lett. - 1991. - Vol. 187. - P. 73-76. - DOI: 10.1016/0009-2614(91)90486-S

Yang H., Zhu S., Pan N. Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-6. blocking additive for films and fabrics by an improved scheme // J. Appl. Polym. Sci. - 2004. -Vol. 92. - P. 3201-3210. - DOI: 10.1002/app.20327

Kuznetsov V. N., Serpone N. On the Origin of the Spectral Bands in the Visible Absorption 7. Spectra of Visible-Light-Active TiO₂ Specimens Analysis and Assignments // J. Phys. Chem. C. -2009. – Vol. 113. – P. 15110–15123. – DOI: 10.1021/jp901034t

Flexible deposition of TiO₂ electrodes for photocatalytic applications: Modulation of the 8. crystal phase as a function of the layer thickness / C. Tealdi, E. Quartarone, P. Galinetto et al. // J. Solid State Chem. – 2013. – Vol. 199. – P. 1–6. – DOI: 10.1016/j.jssc.2012.11.019

Vargesse A. A., Muralidhazan K. Anatase-brookite mixed phase nano TiO₂ catalyzed ho-9. molytic decomposition of ammonium nitrate // J. Hazard. Mater. - 2011. - Vol. 192, iss. 3. -P. 1314–1320. – DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.06.036

Gonzalez R. J., Zallen R., Berger H. Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase 10. TiO₂ // Physical Review B. - 1997. - Vol. 55. - P. 7014-7017. - DOI: 10.1103/PhysRevB.55.7014

Qu Z.-W., Kroes G.-J. Theoretical Study of the Electronic Structure and Stability of Titanium 11. Dioxide Clusters $(TiO_2)_n$ with n = 1-9 // J. Phys. Chem. B. -2006. - Vol. 110. - P. 8998-9007. -DOI: 10.1021/jp056607p

Zanatta A. R. A fast-reliable methodology to estimate the concentration of rutile or anatase 12. phases of TiO₂ // AIP Advances. - 2017. - Vol. 7. - P. 075201. - DOI: 10.1063/1.4992130

Liu L., Zhao C., Li Y. Spontaneous Dissociation of CO₂ to CO on Defective Surface 13. of Cu(I)/TiO_{2-x} Nanoparticles at Room Temperature // J. Phys. Chem. C. - 2012. - Vol. 116. -P. 7904–7912. – DOI: 10.1021/jp300932b14.

Wu J., Huang C. In situ DRIFTS study of photocatalytic CO₂ reduction under UV irradiation // 14. Front. Chem. Eng. China. - 2010. - Vol. 4. - P. 120-126. - DOI: 10.1007/s11705-009-0232-3

Electron Transport at the TiO₂ Surfaces of Rutile, Anatase, and Strontium Titanate: 15. The Influence of Orbital Corrugation / T. Sarkar, K. Gopinadhan, J. Zhou, S Saha., J. M. D. Coey, Y. P. Feng, Ariando, T. Venkatesan // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2015. - Vol. 7, no. 44. - P. 24616-24621. - DOI: 10.1021/acsami.5b06694



PROSPECTS FOR APPLYING LASER-MECHANICAL METHODS TO THE IMPROVEMENT OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF TRANSFORMER STEEL

Yu. N. Dragoshanskii, V. I. Pudov, Yu. Ya. Reutov, A. S. Doroshek

M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy St., 620990, Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: drago@imp.uran.ru, pudov@imp.uran.ru Address for correspondence: 18, S. Kovalevskoy st., 620990, Ekaterinburg, Russian Federation Tel: +7 (343) 378 36 94

The influence of the (110) [001] edge crystallographic textures on the prospects of reducing magnetic losses in local laser processing, mechanical scribing and local bending, solving the problem of improving the functional characteristics of Fe–3 % Si anisotropic magnets and amorphous alloys, is investigated. It is shown that the complex effect of laser treatment and subsequent thermo magnetic treatment in an alternating magnetic field makes it possible to reduce the magnetic losses of $P_{1.7/50}$ in steels of higher grades with an edge texture close to the optimal one (grade 3409, $B_{800} = 1.93$ T) by 14–18 % and 18–26 % in a thin amorphous ribbon of the Fe₈₁Si₇B₁₂ alloy.

Keywords: electric steels, structure, domains, laser-mechanical treatment, physical properties.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.048-056

References

1. Starodubtsev Yu.N. *Magnitomyagkie Materialy* [Soft Magnetic Materials: Encyclopaedic hand-book]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2011, 659 p. (In Russian).

2. Ichiyama T. Structure and control of magnetic domain in grain-oriented silicon steel. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1983, vol. 69, iss. 8, pp. 895–902.

3. Stal elektrotekhnicheskaya kholodnokatanaya anizotropnaya tonkolistovaya. GOST 21427.1-83 [Cold-rolled anisotropic electrical-sheet steel. Specifications]. (In Russian).

4. Pudov V.I., Dragoshanskii Yu.N. Promising applications of amorphous crystalline coatings for soft magnetic alloys. *Uprochnyayushchie Tekhnologii i Pokrytiya*, 2013, iss. 8, pp. 44–48. (In Russian).

5. Dragoshanskii Yu.N., Pudov V.I. Improving the magnetic structure and properties of soft magnetic alloys by modification of their surface. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, 2013, no. 3, pp. 48–52. (In Russian).

6. Dragoshanskii Yu.N., Pudov V.I., Karenina L.S. Electrical steel domain optimization and magnetic loss reduction by active coating and laser treatment. *Izvestiya RAN. Seriya Fizicheskaya*, 2013, vol. 77, iss. 10, pp. 1286–1288. (In Russian).

7. Dragoshanskii Yu.N., Pudov V.I. Physical basis for improving the electromagnetic properties of soft magnetic materials. In: *Modern methods and technologies for the creation and processing of materials: IX International Scientific and Technical Conference*, Minsk, September 19–22, 2014, Minsk, FTI NAN Belarusi Publ., 2014, pp. 137–144. (In Russian).

8. Pudov V.I., Dragoshanskii Yu.N. Method of manufacturing anisotropic electrical steel. *RF Patent 2569260*. (In Russian).

9. Dragoshanskii Yu.N., Pudov V.I. Formation of arranged defects and improvement of the magnetic properties of soft magnetic materials with different magnetic texture. In: *Modern Methods and Technologies for the Creation and Processing of Materials: IX International Scientific and Technical Conference*, Minsk, September 14–16, 2016, FTI NAN Belarusi Publ., 2016, pp. 68–73. (In Russian).

Dragoshanskii Yu.N. et al. / Prospects for applying laser-mechanical methods to the improvement of the physical properties of transformer steel

http://dream-journal.org



10. Dragoshanskii Yu.N. Optimization of the domain structure and reduction of magnetic losses in anisotropic electric steels and alloys. In: *Magnetizm Perekhodnykh Metallov i Splavov* [Magnetism of Transition Metals and Alloys, ed. Yu.A. Izyumov]. Ekaterinburg, UB RAS Publ., 2000, pp. 146–157. (In Russian).

11. Dragoshanskii Yu.N., Pudov V.I. Influence of laser processing and magnetically active inorganic coatings on the dynamic magnetic properties of soft-magnetic materials. *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, iss. 7, pp. 668–675. DOI: 10.1134/S0020168513070029



Подана в журнал: 30.11.2017 УДК 621.758;537.622 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.048-056

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЛАЗЕРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРАНСФОРМАТОРНОЙ СТАЛИ

Ю. Н. Драгошанский, В. И. Пудов, Ю. Я. Реутов, А. С. Дорошек

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: <u>babailov@imach.uran.ru</u> Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация Тел.: +7 (343) 378–36–94

Исследовано влияние ребровой кристаллографической текстуры (110)[001] на перспективы снижения магнитных потерь при локальной лазерной обработке, механическом скрайбировании и локальных изгибах, решающие проблему улучшения функциональных характеристик анизотропных магнетиков Fe–3 % Si и аморфных сплавов. Показано, что комплексное воздействие лазерной обработки и последующей термомагнитной обработки в переменном магнитном поле позволяет в сталях высших марок с ребровой текстурой, близкой к оптимальной (марка 3409, B₈₀₀ = 1,93 Tл), снизить магнитные потери $P_{1,7/50}$ на 14–18 % и на 18–26 % в тонкой аморфной ленте сплава Fe₈₁Si₇B₁₂.

Ключевые слова: электротехнические стали, структура, домены, лазерно-механические воздействия, физические свойства.

1. Введение

В настоящее время в промышленном производстве холоднокатаной анизотропной электротехнической стали (АЭТС – сплав Fe–3 % Si) для получения высокой магнитной проницаемости вдоль направления прокатки используют, в основном, один из двух технологических способов – с двукратной прокаткой и промежуточным отжигом или с однократной силовой прокаткой [1]. Кристаллическая структура и магнитные свойства сталей этих двух технологий производства имеют существенные различия. Второй способ обеспечивает получение высокопроницаемой анизотропной стали с совершенной кристаллографической текстурой типа «Хай-Би» [2], при которой индукция в магнитном поле 800 А/м В₈₀₀ = 1,92–1,98 Тл и выше, по сравнению с аналогичной величиной 1,82–1,88 Тл, достигаемой при первом способе [3].

При этом электротехнические стали имеют крупное зерно с острой ребровой текстурой (110) [001], осью легкого намагничивания [001], ориентированной вдоль направления прокатки, и крупными полосовыми 180° доменами. В результате при эксплуатации стали возрастают скорости перемещения границ доменов, что приводит к увеличению магнитных потерь.

Удельные магнитные потери $P_{1,7/50}$ (при индукции 1,7 Тл и частоте перемагничивания 50 Гц) и магнитная индукция в слабых B_{100} или в средних B_{800} полях (при напряженности 100 А/м и 800 А/м) являются основными характеристиками качества стали. Магнитные потери P разделяют на гистерезисные и вихретоковые, причем основная доля приходится на вихретоковые.

Величина вихретоковых магнитных потерь $\delta \sim E^2/\rho$, где E – напряженность электрического поля; ρ – удельное сопротивление. Однако $E \sim d\Phi/dt \sim v$, где v – скорость перемеще-

Dragoshanskii Yu.N. et al. / Prospects for applying laser-mechanical methods to the improvement of the physical properties of transformer steel

http://dream-journal.org



ния доменной стенки. Учитывая, что $v \sim f/N \sim Df$, где N – количество доменов на единице ширины образца; f – частота перемагничивания для магнитных потерь, то можно записать:

$$\delta \sim D^2 f^2 / \rho.$$

Таким образом, уменьшение ширины основных полосовых 180° доменов приводит к снижению магнитных потерь.

В связи с этим, для лент высоко текстурованных АЭТС, имеющих слабые магнитные поля рассеяния на поверхности и крупные магнитные полосовые домены (шириной D \sim 1 мм), активно разрабатываются способы уменьшения размеров доменов и вихретоковой составляющей магнитных потерь за счёт формирования протяженных упорядоченных зон, структура которых отлична от строения окружающей матрицы.

К таким способам, активно изучаемым в настоящее время, относятся деформационнотекстурующие воздействия, например, локальная лазерная обработка (ЛЛО), механическое скрайбирование [4–8], локальные или волнообразные изгибы лент стали [9]. При использовании каждого из них в лентах анизотропной стали формируют зоны магнитных полей рассеяния, локальные из которых ориентированы поперёк оси текстуры на расстояниях, меньших размеров зерна. В процессе перемагничивания лент под воздействием этих полей возникает и вырастает масса зародышей перемагничивания, образуя измельчённые полосовые 180° домены. Движение их границ происходит с уменьшенными скоростями, что и приводит к снижению вихретоковых и полных магнитных потерь энергии.

Цель работы – исследования доменной структуры и магнитных потерь монокристальных, поликристаллических лент сплава Fe–3 % Si и аморфного сплава Fe₈₁Si₇B₁₂ в результате воздействия механического скрайбирования, ЛЛО, термомагнитой обработки (TMO) и растяжения.

2. Материалы и методы исследования

Исследование проводили на образцах в виде монокристальных полос стали размерами $120 \times 10 \times 0,2$ мм, поверхность (110) которых составляла с направлением оси [001] углы $\beta = 0$; 1; 2; 3; 4; 5; 6° [9], на высоко текстурованных поликристаллических лентах стали марки 3409 толщиной 0,27 мм, с размерами зёрен 20–30 мм и на лентах аморфного сплава Fe₈₁Si₇B₁₂ толщиной 20–22 мкм, шириной 5–10мм. Магнитные потери $P_{1,7/50}$ в стали и $P_{1/400}$ в аморфном сплаве измеряли с помощью магнитоизмерительной установки МК-4Э. Магнитную доменную структуру выявляли магнитопорошковым и магнитооптическим методами.

3. Результаты и их обсуждение

Выявлено, что в лентах АЭТС снижение степени совершенства ребровой кристаллографической текстуры, в частности, увеличение β° (угла отклонения оси [001] и намагниченности зёрен от поверхности ленты) приводит к появлению магнитных полей рассеяния над поверхностью ленты. При этом постепенно сужаются основные полосовые домены 0,8–0,2 мм, что ведёт к уменьшению скоростей движения их границ и вихретоковой составляющей магнитных потерь при перемагничивании (рис. 1).

Одновременно с этим на поверхности появляются замыкающие каплевидные домены и растёт их плотность 9–40 % площади, что вызывает задержки и скачки смещающихся доменных границ, увеличивая гистерезисную составляющую магнитных потерь. В результате наблюдается нелинейная зависимость магнитных потерь от величины угла β с минимумом при оптимальной величине $\beta = 2^{\circ}$, составляющем 0,65 Вт/кг в монокристальных образцах стали, что на 42 % меньше, чем в образцах идеальной ребровой ориентации, где $\beta = 0^{\circ}$, $P_{1,7/50} = 1,18$ Вт/кг (рис. 1).



Рис. 1. Домены и магнитные потери монокристаллов Fe–3 % Si: *I* – полосовые 180° домены с разной шириной и разной плотностью каплевидных замыкающих 180–90° доменов (2) при увеличении угла β: 0–6°

Упругое растяжение исследуемых монокристаллов $\sigma = 20$ МПа вдоль оси текстуры приводит к уменьшению объёма каплевидных замыкающих доменов, связанных с внутри объёмными 90° доменами поперечной намагниченности [10]. Возникающий при этом рост магнитостатической энергии образца компенсируется сужением основных полосовых доменов в 2–3 раза. Следовательно, уменьшается и величина магнитных потерь при перемагничивании (на 14–35 %) с максимальным эффектом в образцах с оптимальной кристаллографической текстурой ($\beta = 2^\circ$), соответствующей минимуму магнитных потерь.

Механическое скрайбирование – нанесение резцом канавок глубиной ~0,05 мм и шириной 0,3 мм поперек оси текстуры с промежутками 5 мм (рис. 2) также приводит к существенному уменьшению ширины полосовых доменов (в 1,5–2,5 раза) с максимумом эффекта 25 % в образцах с идеальной ребровой ориентацией поверхности, имеющих наибольшую ширину исходных полосовых доменов. При этом вблизи зон деформации возникающие напряжения нарушают одноосную текстуру, искажают структуру магнитных доменов и увеличивают гистерезисную составляющую магнитных потерь. Низкотемпературный отжиг лент стали после скрайбирования позволяет уменьшить объём зон деформации и на 2–4 % дополнительно снизить магнитные потери в материале.

Комплексное воздействие растяжения и скрайбирования образцов не является аддитивным, но обеспечивает более значительное снижение магнитных потерь: от 15 % в образцах с максимальным отклонением намагниченности ($\beta = 6^{\circ}$) до 37 % в образцах оптимальной ориентации ($\beta = 2^{\circ}$).

Эффект первого из воздействий существенно снижает эффект последующего. Отметим, что в заводских условиях растяжение тонколистовой стали обеспечивается нанесением магнитоактивного (растягивающего металл) электроизоляционного покрытия с коэффициентом теплового расширения (КТР), меньшим, чем КТР стали (13×10⁻⁶) [11].

В поликристаллах стали основного состава Fe–3 %Si с достаточно крупным зерном ~20–30 мм эффективным способом формирования деформированных зон оказывается бесконтактное ЛЛО. При ЛЛО наносимые на поверхность ленты стали поперечные (относительно оси прокатки) узкие зоны тепловой деформации с промежутками ~5 мм, создают магнитные поля рассеяния и замыкания магнитного потока в этих участках лент, что в 2–4 раза

уменьшает ширину полосовых 180° магнитных доменов и, соответственно, мощность маг-Dragoshanskii Yu.N. et al. / Prospects for applying laser-mechanical methods to the improvement of the physical properties of transformer steel



нитных потерь. Продольное растяжение материала, возникающее между зонами сжатия лазерного воздействия, также способствует дроблению полосовых доменов.



Рис. 2. Домены в поликристалле Fe–3 % Si: *1* – зерно идеальной ориентации (110); 2 – зерна с разориентацией в листе на угол β: 1–6°; *3* – зона скрайбирования; *4* – поперечный линейный дефект, *5* – клиновидные 180° домены; *6* – основные полосовые 180° домены; *7* – призматические 90° замыкающие домены ×30

Эффект снижения магнитных потерь при использовании этого способа измельчения доменов, как и в случае монокристаллов [9], зависит от степени совершенства кристаллографической текстуры. Определением степени текстурованности стали может служить величина её индукции в магнитном поле напряженностью 800 А/м (В₈₀₀, Тл). Так, в лентах стали марки 3407 (В₈₀₀ = 1,86 Тл), при толщине 0,27 мм и стандартном электроизоляционном покрытии (с растягивающим напряжением $\sigma \sim 6$ МПа), применение ЛЛО снижает магнитные потери на 8 %, а в стали с большей степенью текстурованности – марки 3409 (В₈₀₀ = 1,93 Тл) – на 14 % (табл.).

Покрытие	Марка	Свойства	Магнитные потери, Вт/кг и их изменение (%) при состояниях			
			Исх.	Скрайб.	ЛЛО	ЛЛО + ТМО
Обычно- еМg–Р–В	3407	Индукция В ₈₀₀ , Тл	1,86	1,82	1,80	1,82
		$P_{1,7/50}, \mathrm{BT/kr}$	1,18	1,12	1,09	1,04
		$\Delta P, \%$	_	5	8	12
	3409	Индукция В ₈₀₀ , Тл	1,93	1,91	1,92	1,93
		$P_{1,7/50}, \mathrm{BT/kr}$	1,06	0,98	0,1	0,87
		$\Delta P, \%$	_	8	14	18
Аморфная лента		$P_{1/400,}$ Вт/кг	2,08	1,81	1,71	1,54
Отжиг 410° – 1 ч		$\Delta P, \%$	_	13	18	26

Габлица – Снижение	магнитных потер	ь в сталях	марок 3407,	, 3409 и в а	аморфной ј	пенте
	Fe ₈₁ Si ₇ B ₁₂ посл	е ЛЛО и сн	срайбирован	ИЯ		

Толщина 0,27 мм



Последующая термомагнитная обработка – отжиг лент стали в переменном магнитном поле (напряжённость поля 1,4 кА/м, температура 400 °C), – уменьшающая неоднородные внутренние напряжения и обеспечивающая дестабилизацию доменов, увеличивает эффекты снижения магнитных потерь на 4–6 %.

В ленте из аморфного сплава Fe₈₁Si₇B₁₂ создание поперечно ориентированных зон со структурой, изменённой лазерным воздействием или скрайбированием, также существенно снижает магнитные потери. При глубине воздействия ~ 7–9 мкм и межзонными промежут-ками 3–5 мм снижение магнитных потерь, например $P_{1/400}$ составляет 12–16 %. Применение уже комбинированного воздействия в условиях создания поперечных зон при ЛЛО и отжиге в высокочастотном магнитном поле напряженностью ~ 0,8 кА/м и частотой 50–60 кГц позволяет в ленте сплава снизить магнитные потери $P_{1/400}$ практически на четверть (от 2, 08 до 1,54 Вт/кг) коэрцитивную силу H_c – в 4–5 раз и повысить начальную и максимальную магнитные проницаемости в 3–4 раза (μ_{max} от 96000 до 265000 отн. ед.). Однако при изготовлении магнитопровода из такой ленты, магнитные свойства существенно ухудшаются из-за появления напряжений в ленте от её изгиба. Поэтому требуется улучшать магнитные свойства и в изделиях.



Рис. 3. Доменная и кристаллическая структура ленты стали при изгибной деформации: *а* – зоны изгибной деформации до отжига (1), 180° домены (2), границы доменов (3); *б* – ячеистая структура дислокаций зоны изгиба (1), межзонные промежутки (4) до отжига; *в* – дислокационная структура зоны изгиба (5), межзонные промежутки (4) после отжига. ↑ – направление намагниченности

Зоны механической деформации можно создавать локальными изгибами ленты [10], продвигаемой между валками, один из которых имеет зубчатую поверхность, а другой гуммирован (рис. 3). Однако и после низкотемпературного отжига (переход из напряжённого в менее напряжённое состояние) лента полностью не возвращается к плоскому состоянию, сохраняя остаточный изгиб кристаллической решётки, а полигональная структура деформированных зон, плавно переходящая к исходной структуре кристалла (рис. 3 δ), не создаёт значительного рассеяния магнитного потока. В межзонных промежутках практически не образуются дополнительные зародыши перемагничивания, и снижение полных магнитных потерь составляет лишь 4–5 %. Обнаружено, что механическое выпрямление рулонной кривизны отожжённой ленты в магнитопроводе (переход из не напряжённого в напряжённое состояние), наоборот, приводит к росту магнитных потерь и требует отжига.

Волнистая лента стали, подвергнутая до рекристаллизации плавным изгибам, создающим периодические поля рассеяния над лентой и сужение доменов, при её последующем механическом выпрямлении также требует отжига.



Таким образом, для уменьшения ширины полосовых магнитных доменов и магнитных потерь в анизотропных электротехнических сталях основного состава Fe–3 %Si способ локальной лазерной обработки оказывается существенно более эффективным, в сравнении со способами скрайбирования, локальных изгибов или плавным волнообразным изменением кристаллографической ориентации поверхности лент. В монокристаллах и поликристаллических лентах стали при их скрайбировании и ЛЛО выявлен резкий рост эффекта снижения магнитных потерь с увеличением степени совершенства кристаллографической текстуры, максимум которого наблюдается в наиболее высоко текстурованных лентах стали. Использование способа ЛЛО и последующей ТМО в переменном магнитном поле позволяет в сталях высших марок с ребровой текстурой, близкой к оптимальной (марка 3409, $B_{800} = 1,93$ Tл), снизить магнитные потери $P_{1,7/50}$ на 14–18 % и на 26 % в тонкой аморфной ленте сплава Fe₈₁Si₇B₁₂.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России по теме «Магнит» и при частичной финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект № 15-17-2-53).

Список литературы

1. Стародубцев Ю. Магнитомягкие материалы : энциклопедический справочник. – М. : Техносфера, 2011. – 659 с.

2. Ichiyama T. Structure and control of magnetic domain in grain-oriented silicon steel. – Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. – Vol. 69, iss. 8. – P. 895–902.

3. Сталь электротехническая холоднокатаная анизотропная тонколистовая. ГОСТ 21427.1-83.

4. Пудов В. И., Драгошанский Ю. Н. Перспективность применения аморфнокристаллических покрытий для магнитомягких сплавов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2013. – № 8. – С. 44–48.

5. Драгошанский Ю. Н., Пудов В. И. Улучшение магнитной структуры и свойств магнитомягких сплавов при модификации их поверхности. – Физика и химия обработки материалов. – 2013. – № 3. – С. 48–52.

6. Драгошанский Ю. Н., Пудов В. И., Каренина Л. С. Оптимизация доменов и снижение магнитных потерь электротехнической стали активным покрытием и лазерной обработкой. – Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77. – № 10. – С. 1496–1498.

7. Драгошанский Ю. Н., Пудов В. И. Физические основы улучшения электромагнитных свойств магнитомягких материалов / IX Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», Минск, 19–22 сентября, 2014 г. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2014. – № 2. – С. 137–144.

8. Способ изготовления анизотропной электротехнической стали : пат. 2569260 Рос. Федерациия / Пудов В. И., Драгошанский Ю. Н., ИФМ УрО РАН. – 2015, Бюл. № 9. – 3 с.

9. Драгошанский Ю. Н., Пудов В. И. Формирование упорядоченных дефектов и улучшение магнитных характеристик магнитомягких сплавов с различной степенью совершенства текстуры / XI Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», Минск, 14–16 сентября, 2016 г. – Минск : ФТИ НАН Беларуси. – 2016. – № 1. – С. 68–73.

10. Драгошанский Ю. Н. Оптимизация доменной структуры и снижение магнитных потерь в анизотропных электротехнических сталях и сплавах / Магнетизм переходных металлов и сплавов : сборник / под ред. Ю. А. Изюмова. – Екатеринбург : УрО РАН, 2000. – С. 146–157.



11. Dragoshanskii Yu.N., Pudov V.I. Influence of laser processing and magnetically active inorganic coatings on the dynamic magnetic properties of soft-magnetic materials // Inorganic Materials. – 2013. – Vol. 49, iss. 7. – P. 668-675. – DOI: 10.1134/S0020168513070029



BOTTOM SPIN VALVE BASED ON THE ORDERED Ni–Fe–Mn ANTIFERROMAGNETIC PHASE

I. V. Blinov^{*}, M. A. Milyaev, V. V. Popov

M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: blinov@imp.uran.ru Address for correspondence: 18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation Tel.: +7 (343) 378 35 92

Magnetic properties of bilayers based on the Ni–Fe–Mn antiferromagnetic phase are studied, as well as magnetic and magnetoresistive properties of a bottom spin valve (SV) with a Ni–Fe–Mn antiferromagnet as a pinning layer. A technique for the fabrication of bottom spin valves with enhanced thermal stability and improved hysteretic characteristics has been developed. Specimens were made by DC magnetron sputtering and electron-beam evaporation on glass (Corning) and single-crystalline sapphire (1012). For the preparation of bottom SV, the specimens were etched in a PlasmaPro NGP 80 RIE Oxford Instruments reactive ion-plasma etching device. The magnetoresistance of the as-fabricated Al₂O₃/Ni–Fe–Mn/Co₉₀Fe₁₀(5.5 nm)/Cu(3.6 nm)/Co₉₀Fe₁₀(5.5 nm)/Ta(5 nm) spin valve is $\Delta R/R_s = 3.8$ %.

Keywords: unidirectional anisotropy, spin valve, ordered Ni–Fe–Mn antiferromagnetic phase.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.057-063

References

1. Ennen I., Kappe D., Rempel T., Glenske C., Hütten A. Giant Magnetoresistance: Basic Concepts, Microstructure, Magnetic Interactions and Applications. *Sensors*, 2016, vol. 16, no. 6, pp. 904. DOI: 10.3390/s16060904

2. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, vol. 61, no. 7, pp. 2472–2475. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2472

3. Coehoorn R. Giant Magnetoresistance and Magnetic Interactions in Exchange-Biased Spin-Valves. In: K.H.J. Buschow, ed. *Handbook of magnetic materials*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2003, vol. 15, pp. 1–199.

4. Freitas P.P., Ferreira R., Cardoso S., Cardoso F. Magnetoresistive sensors. J. Phys.: Condens. Matt., 2007, vol. 19, no. 16, pp. 165221-1–165221-121. DOI: 10.1088/0953-8984/19/16/165221

5. Ustinov V.V., Milyaev M.A., Naumova L.I., Giant magnetoresistance of metallic exchangecoupled multilayers and spin Valves. *Physics of Metals and Metallography*, 2017, vol. 118, no. 13, pp. 1300–1359

6. Blinov I.V., Krinitsyna T.P., Korolev A.V., Matveev S.A., Arkhipova N.K., Milyaev M.A., Popov V.V., Ustinov V.V. Formation of Ordered NiFeMn Antiferromagnetic Phase in Permalloy/Manganese Bilayers in the Course of Thermomagnetic Treatment. *Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, pp. 335–341. DOI: 10.1134/S0031918X14040036

7. Svalov A.V., Vas'kovskii V.O., Yarmoshenko Yu.M. Production and study of spin valve structures on the permalloy film base. *Fiz. Met. Metalloved.*, 1995, no. 79, pp. 270–273. (In Russian).



Подана в журнал: 13.12.2017 УДК 669.1'24'74:539.216.2:537.621 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.057-063

СПИНОВЫЙ КЛАПАН С НИЖНИМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ УПОРЯДОЧЕННОЙ АНТИФЕРРОМАГНИТНОЙ ФАЗЫ Ni-Fe-Mn

И. В. Блинов^{*}, М. А. Миляев, В. В. Попов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: blinov@imp.uran.ru Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация Телефон: +7 (343) 378–35–92

В работе исследованы магнитные характеристики бислоев с антиферромагнитной (AΦ) упорядоченной фазой Ni–Fe–Mn, а также магнитные и магниторезистивные свойства спинового клапана с закрепляющим AΦ слоем Ni–Fe–Mn. Разработана методика приготовления спинового клапана с нижним расположением антиферромагнитной фазы Ni–Fe–Mn с повышенной термостабильностью и улучшенными гистерезисными характеристиками. Слоистые образцы изготавливались при помощи напылительной системы магнетронного напыления MPS-4000-C6 (Ulvac) и технологии электронно-лучевого напыления на сверхвысоковакуумной установке Varian (США) на стеклянные (Corning) и монокристаллические сапфировые подложки Al₂O₃ (1012). Ионное травление образцов, предназначенное для удаления PlasmaPro NGP 80 RIE Oxford Instruments. Магнитосопротивление приготовленного травления PlasmaPro NGP 80 RIE Oxford Instruments. Магнитосопротивление приготовленного спинового клапана Al₂O₃/Ni–Fe–Mn/Co₉₀Fe₁₀(5,5 nm)/Cu(3,6 nm)/Co₉₀Fe₁₀(5,5 nm)/Ta(5 nm составляет $\Delta R/R_s = 3,8$ %.

Ключевые слова: однонаправленная анизотропия, спиновый клапан, упорядоченная фаза Ni-Fe-Mn.

1. Введение

Современные магниторезистивные наноматериалы, состоящие из ультратонких слоев магнитных и немагнитных металлов, обладают эффектом гигантского магнитосопротивления (ГМС), благодаря чему имеют широкое применение в различных технических приложениях [1]. Гигантский магниторезистивный эффект, обнаруженный в 1988–1990 гг. в сверхрешетках, полученных методами молекулярно-лучевой эпитаксии и магнетронного напыления, достигал 10–80 % в поле насыщения (*H*_s) напряженностью в десятки кЭ при 4,2 K [2].

В 1991 г. был разработан новый тип наноструктуры – спиновый клапан. В простейшем случае спиновый клапан состоит из двух ферромагнитных (ФМ) слоев, разделенных немагнитной прослойкой, и антиферромагнитного (АФ) слоя [3]. При этом в одном из ФМ слоев, связанном с АФ слоем, в результате обменного взаимодействия на интерфейсе ФМ/АФ формируется однонаправленная магнитная анизотропия. Петля магнитного гистерезиса бислоя ФМ/АФ оказывается смещенной по оси магнитного поля. Смещение центра петли гистерезиса относительно нуля характеризуется полем смещения (H_{ex}) [3].

Для спиновых клапанов характерно резкое изменение электрического сопротивления в малых магнитных полях. Большие величины магнитосопротивления (5...15 %) и чувствительности (1...5 %/Э) делают спиновые клапаны удобным материалом для применения в устройствах микроэлектроники [4, 5].



Эффективная работа спиновых клапанов определяется, прежде всего, высоким значением H_{ex} с отношением $H_{c}/H_{ex} < 1$ (H_c – коэрцитивная сила ФМ слоя, связанного с АФ). Важным для работы клапана является также высокое значение температуры блокировки (T_b). При повышении температуры обменное взаимодействие на границе ферромагнетикантиферромагнетик уменьшается и разрушается при приближении к температуре Нееля ($T_{\rm N}$). При этом поле смещения петли магнитного гистерезиса бислоя ФМ/АФ становится равным нулю при критической температуре – $T_{\rm b}$. Как правило, $T_{\rm b}$ всегда меньше температуры Нееля массивного АФ [3]. Величина сдвига петли магнитного гистерезиса и температурная стабильность характеристик спинового клапана в значительной степени зависят от используемого антиферромагнитного материала. Для повышения температурной стабильности спиновых клапанов необходимо использовать антиферромагнетики с температурой Нееля значительно превышающую комнатную температуру. Необходимость повышения температурной стабильности обусловлена как требованиями к эксплуатационным характеристикам изделий на базе спиновых клапанов, так и ограничениями, связанными с технологическим циклом изготовления сенсорных элементов методами литографии. В последнем случае ограничения связаны с тем, что в процессе литографических операций используются температуры более 200 °С. Если температура блокировки для АФ будет ниже используемых технологических температур, то в процессе изготовления сенсоров анизотропные свойства спинового клапана изменятся, что приведет к ухудшению функциональных характеристик конечных изделий на их основе.

Одним из перспективных материалов для закрепляющего слоя в спиновых клапанах является упорядоченная фаза Ni–Fe–Mn. Ранее нами установлен механизм формирования упорядоченной антиферромагнитной Ni–Fe–Mn фазы при термомагнитной обработке бислоев марганец-пермаллой [6]. При отжиге марганец проникает в пермаллой по границам кристаллитов, а затем диффундирует от границ в приграничные объемы матрицы. При этом сплошной антиферромагнитный слой между слоями не образуется. Формирование упорядоченной антиферромагнитной фазы Ni–Fe–Mn в бислоях Ni₇₇Fe₂₃/Mn приводит к высокой величине обменного смещения ($H_{ex} = 380$ Э, $J_{ex} = 0,27$ эрг/см²) с температурой блокировки 270 °C [6]. Полученные характеристики сопоставимы с характеристиками дорогостоящего сплава IrMn [4]. Упорядоченная АФ фаза Ni–Fe–Mn перспективна для использования в спиновых клапанах вследствие высокой температуры блокировки и высоких значений поля обменного смещения.

Цель работы заключается в разработке методики, позволяющей создавать спиновые клапаны с высокой термостабильностью, включающие упорядоченную антиферромагнитную фазу Ni–Fe–Mn.

2. Образцы и методика эксперимента

Образцы изготавливались по технологии электронно-лучевого напыления на сверхвысоковакуумной установке Varian (США). Толщины слоев контролировались с помощью кварцевого толщиномера. Также была использована оптимизированная технология напыления наноструктур при помощи напылительной системы магнетронного напыления MPS-4000-C6 (Ulvac). Толщины слоев определялись по известной скорости напыления, определенной экспериментально для каждого распыляемого материала. Определение скорости напыления материалов производилось с помощью оптического профилометра Zygo NewView 7300 по известному времени напыления и измеренной толщине пленки.

Для магнетронного напыления использовались мишени аттестованного состава. Элементный состав пленок контролировался при помощи рентгеновского микроанализатора на базе растрового электронного микроскопа с автоэмиссионным катодом FEI Inspect F, оборудованного приставкой Genesis APEX 2 EDS. Измерение магнитных и магниторезистивных свойств образцов было проведено на метрологически аттестованном оборудовании. Исследование магнитных характеристик приготовленных пленок было выполнено на автоматизированном вибрационном магнитометре ABM-1 в автоматическом режиме в диапазоне магнитных полей \pm 5 кЭ при комнатной температуре. Магнитосопротивление определялось четырехконтактным методом с погрешностью 0,1 %. Намагниченность насыщения образцов определялась с погрешностью 3 %.

Ионное травление образцов, предназначенное для удаления поверхностного слоя, выполнялось на установке реактивного ионно-плазменного травления PlasmaPro NGP 80 RIE Oxford Instruments.

Термомагнитная обработка наноструктур проводилась при давлении 10^{-4} Па в постоянном магнитном поле 2 кЭ, приложенном в плоскости образца при температуре 260 °C.

3. Результаты и обсуждение

Для создания спинового клапана с нижним расположением упорядоченной АФ фазы Ni–Fe–Mn нами была разработана оригинальная методика со следующей последовательностью операций:

– приготовление электронно-лучевым напылением двухслойных пленок марганецпермаллой;

– формирование упорядоченной АФ фазы Ni–Fe–Mn путем отжига в магнитном поле бислоя марганец/пермаллой;

 ионное травление приготовленного образца марганец/пермаллой для удаления поверхностного слоя толщиной 30 нм;

 последующее магнетронное напыление на образец после ионного травления слоистой структуры, состоящей из ферромагнитных слоев сплава Co₉₀Fe₁₀ разделенных немагнитным слоем меди;

– термомагнитная обработка приготовленного образца при температуре выше температуры блокировки.

Для получения упорядоченной антиферромагнитной фазы использовался разработанный ранее метод, описанный в [6]. Состав наноструктуры и режим термомагнитной обработки выбирали таким образом, чтобы в образце Al₂O₃/Ni₇₇Fe₂₃(5 нм)/Mn(50 нм)/Ni₇₇Fe₂₃(30 нм)/Ta(5 нм) получить максимальное поле смещения петли магнитного гистерезиса с высокой температурой блокировки. Сразу после напыления образец был отожжен в магнитном поле напряженностью 2 кЭ при температуре 260 °С в течение 4 ч без разгерметизации вакуумной камеры. После этого наноструктуру переносили в установку для ионного травления для удаления поверхностного слоя. Продолжительность ионного травления выбирали таким образом (20 и 30 мин), чтобы гарантированно удалить загрязненный поверхностный слой и оставить в образце ферромагнитную часть и упорядоченную АФ фазу Ni-Fe-Mn, которые необходимы для формирования однонаправленной анизотропии и возникновения смещенной петли гистерезиса в ФМ слое Co₉₀Fe₁₀, который напыляется на поверхность образца после травления. На рис. 1 показано распределение концентраций элементов в отожженном образце, полученное при помощи Оже-электронной спектроскопии. Это исследование позволило определить картину диффузионного перемешивания на различных стадиях отжига и сформулировать модель зернограничной диффузии марганца в пермаллой [6].

Из рис. 1 следует, что упорядоченная АФ фаза Ni–Fe–Mn существует приблизительно при толщине слоя до 50 нм.





Рис. 1. Распределение концентраций элементов по глубине в образце $Al_2O_3/Ni_{77}Fe_{23}(5 \text{ нм})/Mn(50 \text{ нм})/Ni_{77}Fe_{23}(30 \text{ нм})/Ta(5 \text{ м})$ после отжига при 260 °C в течение 4 ч

Для определения оптимального режима ионного травления отожженного образца варьировалось время травления от 20 до 30 мин. Подходящими магнитными свойствами обладает образец, для которого использовалось ионное травление продолжительностью 20 мин. При этом с отожженного образца $Al_2O_3/Ni_{77}Fe_{23}(5 \text{ нм})/Mn(50 \text{ нм})/Ni_{77}Fe_{23}(30 \text{ нм})/Ta(5 \text{ нм})$ удаляется слой толщиной приблизительно 30 нм. Далее в тексте такая созданная структура обозначена как Al_2O_3/Ni –Fe–Mn.

После ионного травления образец Al_2O_3/Ni –Fe–Mn был помещен в камеру загрузки магнетронной установки, оснащенную радиочастотным магнетроном, позволяющим проводить очистку подложек методом обратного распыления. Время радиочастотного распыления – 4 мин, при этом толщина удаленного слоя составляет 5 нм. Слой такой толщины необходимо удалить, поскольку при переносе образца из установки ионного травления в магнетронную установку на поверхности образца адсорбируются атомы кислорода и углерода. После удаления слоя образец перемещали в камеру металлов и проводили магнетронное напыление слоев $Co_{90}Fe_{10}$ и Та. Магнитное поле при напылении было параллельно направлению оси однонаправленной анизотропии, сформированной при термомагнитной обработке исходного образца $Al_2O_3/Ni_{77}Fe_{23}(5 \text{ нм})/Mn(50 \text{ нм})/Ni_{77}Fe_{23}$ (30 нм)/Та(5 нм).

После магнетронного напыления образец Al₂O₃/Ni–Fe–Mn/Co₉₀Fe₁₀(10 нм)/Ta(5 нм) отжигался в магнитном поле при температуре $T_{oTx} = 300$ °C в течение 15 мин ($T_{oTx} = 300$ °C), что выше $T_b = 270$ °C для Al₂O₃/Ni₇₇Fe₂₃(5 нм)/Mn(50 нм)/Ni₇₇Fe₂₃(30 нм)/Ta(5 нм). На рис. 2 показаны петли магнитного гистерезиса образца Al₂O₃/Ni–Fe–Mn/Co₉₀Fe₁₀(10 нм)/Ta(5 нм). Продолжительность ионного травления перед магнетронным напылением Co₉₀Fe₁₀ и Ta составляла 20 и 30 мин.





Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса Al_2O_3/Ni –Fe–Mn/Co₉₀Fe₁₀(10 нм)/Ta(5 нм). Ионное травление в течение 20 мин – *1* и 30 мин – 2

Как видно из рис. 2, смещенная петля гистерезиса наблюдается только в случае травления отожженного образца в течение 20 мин. Сдвиг петли гистерезиса составляет $H_{\rm ex} = 100$ Э, а коэрцитивная сила $H_{\rm c} = 50$ Э. При этом после травления между напыленным слоем Co₉₀Fe₁₀ и ФМ областью образца существует прямая обменная связь, приводящая к перемагничиванию их как единого целого. При увеличении продолжительности травления до 30 мин $H_{\rm ex} = 0$ Э из-за отсутствия в отожженном образце ФМ области и упорядоченной АФ фазы Ni–Fe–Mn.

Таким образом, установлено, что для приготовления спинового клапана с нижним расположением упорядоченной АФ фазы Ni–Fe–Mn необходимо использовать ионное травление отожженного образца Al₂O₃/Ni₇₇Fe₂₃(5 нм)/Mn(50 нм)/Ni₇₇Fe₂₃(30 нм)/Ta(5 нм) продолжительностью 20 мин.

Полученные результаты позволили разработать технологический цикл приготовления наноструктуры типа «спиновый клапан» с нижним расположением АФ упорядоченной фазы Ni–Fe–Mn со следующими операциями:

– формирование упорядоченной АФ фазы Ni–Fe–Mn в образце Al₂O₃/Ni₇₇Fe₂₃(5 нм)/ Mn(50 нм)/Ni₇₇Fe₂₃(30 нм)/Ta(5 нм) путем термомагнитной обработки при 260 °C в течение 4 ч;

ионное травление в течение 20 мин образца Al₂O₃/Ni₇₇Fe₂₃(5 нм)/Mn(50 нм)/Ni₇₇Fe₂₃ (30 нм)/Та(5 нм) для удаления поверхностного слоя;

– магнетронное напыление на подготовленный образец Al₂O₃/Ni–Fe–Mn слоистой структуры, состоящей из ферромагнитных слоев Co₉₀Fe₁₀, разделенных Cu;

– отжиг приготовленного образца в магнитном поле выше температуры блокировки в течение 15 мин.

На рис. 3 показана полевая зависимость магнитосопротивления приготовленного спинового клапана Al₂O₃/Ni–Fe–Mn/Co₉₀Fe₁₀(5,5 нм)/Cu(3,6 нм)/Co₉₀Fe₁₀(5,5 нм)/Ta(5 нм) после отжига в магнитном поле при температуре 300 °C в течение 15 мин. Магнитосопротивление такой структуры составляет $\Delta R/R_s \sim 4$ %. Это значение существенно выше величины эффекта, полученного в [7], поскольку замена пермаллоя в свободном и пиннингованном слоях на Со или сплав Co₉₀Fe₁₀ приводит к увеличению спин-зависимого рассеяния и возрастанию магниторезистивного эффекта в спиновом клапане [3].





Рис. 3. Полевая зависимость магнитосопротивления спинового клапана Al_2O_3/Ni –Fe–Mn/Co₉₀Fe₁₀(5,5 нм)/Cu(3,6 нм)/Co₉₀Fe₁₀(5,5 нм)/Ta(5 нм)

4. Заключение

Разработана оригинальная методика создания наноструктур типа «спиновый клапан» с нижним расположением упорядоченной антиферромагнитной фазы Ni–Fe–Mn, обладающей высокой температурной стабильностью. Создан спиновый клапан с гигантским магниторезистивным эффектом (около 4 %), что значительно превышает аналогичный эффект для известных структур такого типа.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Спин» № 01201463330 при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-9-2-44) и РФФИ (проект № 16-32-00128).

Список литературы

1. Giant Magnetoresistance: Basic Concepts, Microstructure, Magnetic Interactions and Applications / I. Ennen, D. Kappe, T. Rempel, C. Glenske, A. Hütten // Sensors. – 2016. – Vol. 16, no. 6. – P. 904. – DOI: 10.3390/s16060904

2. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices / M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas // Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol. 61, no. 7. – P. 2472–2475. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2472

3. Coehoorn R. Giant Magnetoresistance and Magnetic Interactions in Exchange-Biased Spin-Valves // Handbook of magnetic materials / ed. by K. H. J. Buschow. – Amsterdam : Elsevier B.V., 2003. – Vol. 15. – P. 1–199.

4. Magnetoresistive sensors / P. P. Freitas, R. Ferreira, S. Cardoso, F. Cardos // J. Phys.: Condens. Matt. – 2007. – Vol. 19, no. 16. – P. 165221-1–21. – DOI: 10.1088/0953-8984/19/16/165221

5. Ustinov V. V., Milyaev M. A., Naumova L. I. Giant magnetoresistance of metallic exchange-coupled multilayers and spin Valves // Physics of Metals and Metallography. – 2017. – Vol. 118, no. 13. – P. 38–97

6. Formation of Ordered NiFeMn Antiferromagnetic Phase in Permalloy/Manganese Bilayers in the Course of Thermomagnetic Treatment / I. V. Blinov, T. P. Krinitsyna, A. V. Korolev, S. A. Matveev, N. K. Arkhipova, M. A. Milyaev, V. V. Popov, V. V. Ustinov // Physics of Metals and Metallography. – 2014. – Vol. 115. – P. 335–341. – DOI: 10.1134/S0031918X14040036

7. Svalov A. V., Vas'kovskii V. O., Yarmoshenko Yu. M. Production and study of spin valve structures on the permalloy film base // Fiz. Met. Metalloved. – 1995. – No. 79. – P. 270–273.



MECHANICAL PROPERTIES OF THE 38KhS STEEL AFTER ISOTHERMAL QUENCHING IN THE BAINITIC TEMPERATURE REGION

A. Yu. Kaletin^{*}

M. N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: <u>akalet@imp.uran.ru</u> address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620990, Russian Federation Tel.: +7 343 378 38 18

The mechanical properties of the sparingly alloyed 38KhS steel with a carbon content of 0.36 % and a silicon content of 1.14 % after different isothermal quenching regimes in the bainitic temperature range with different holding times were investigated. It is demonstrated that, after such heat treatment, the structure of carbide-free bainite represented as a two-phase mixture of carbon-depleted bainitic ferrite and carbon-enriched retained austenite with different morphology are formed in the steel. Retained austenite in such carbide-free bainite is substantially enriched with carbon and contains a considerable part of the total carbon content in the steel. It is shown that tempering for 1...2 hours at a temperature of 300 °C raises the values of impact strength of the 38KhS steel after isothermal holdings in the bainitic transformation temperature range resulting in the formation of different proportions of lower lath and upper globular bainite, retained austenite and martensite in the structure. It has been found that, under such tempering, stabilization of retained austenite occurs due to noticeably increased carbon content in it.

Keywords: isothermal quenching, carbide-free bainite, retained austenite, bainitic ferrite, carbon, mechanical properties, strength, impact strength.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.064-070

References

1. Bhadeshia H.K.D.H. *Bainite in Steels*, 3d ed., London, Institute of Materials, 2016, 616 p. ISBN-13: 978-1909662742.

2. Bojarski Z., Bold T. Structure and properties of carbide-free-bainite. *Acta Metallurgica*, 1974, vol. 22, iss. 10, pp. 1223–1234.

3. Caballero F.G., Bhadeshia H.K.D.H. Very strong bainite. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 22, iss. 10, pp. 251–257.

4. Caballero F.G., Santofimia M.J., Garcia-Mateo C., Chao J., Garcia de Andres C. Theoretical design and advanced microstructure in super high strength steels. *Materials and Design*, 2009, vol. 30, iss. 6, pp. 2077–2083.

5. Caballero F.G., Roelofs H., Hasler St., Capdevila C., Chao J., Cornide J., Garcia-Mateo C. Influence of bainite morphology on impact toughness of continuously cooled cementite free bainitic steels. *Materials Science and Technology*, 2012, vol. 28, iss. 1, pp. 95–102.

6. Soliman M., Mostafa H., El-Sabbah A.S., Palkovski H. Low temperature bainite in steel with 0, 26 wt% C. *Materials Science and Engineering A*, 2010, vol. 527, iss. 29–30, pp. 7706–7713.

7. Shchastlivtsev V.M., Kaletina Yu.V., Fokina E.A. *Ostatochniy Austenite v Legirovannykh Stalyakh* [Retained Austenite in Alloy Steels]. Ekaterinburg, RIO URO RAN Publ., 2014, 236 p. ISBN 978-5-7691-2384-9. (In Russian).

8. Long X.Y., Kang J., Lv B., Zhang F.C. Carbide-free bainite in medium carbon steel. *Materials and Design*, 2014, vol. 64, pp. 237–245.



9. Krishna M.N., Janaki R.G.D., Murty B.S., Reddy G.M., Rao T.G.P. Carbide-free bainitic weld metal: a new concept in welding of armor steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2014, vol. 45, iss. 6, pp. 2327–2337.

10. Kaletin A.Yu., Ryzhkov A.G., Kaletina Yu.V. Enhancement of Impact Toughness of Structural Steels upon Formation of Carbide-Free-Bainite. *Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116. iss. 1, pp. 109–114. DOI: 10.1134/S0031918X15010068

11. Kaletin A.Yu., Kaletina Yu.V. Evolution of Structure and Properties of Silicon Steels in the Austenite-Bainite Phase Transition. *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, iss. 1. pp. 56–61. DOI: 10.1134/S106378341501014X

12. Kaletin A.Yu., KaletinaYu.V. Effect of Low-Temperature Tempering on the Properties of Structional Carbide-Free-Bainite Steels. *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*, 2016, iss. 6, pp. 63–68. Available at: <u>http://dream-journal.org/</u>/DREAM_Issue_6_2016_Kaletin_A.Yu._et_al._063_068.pdf



Подана в журнал: 15.11.2017 УДК 669.14.018.29:539.4.015 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.064-070

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 38ХС ПОСЛЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ЗАКАЛКИ В БЕЙНИТНОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

А. Ю. Калетин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: <u>akalet@imp.uran.ru</u> Адрес для переписки: ул. С.Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация Тел.: +7 (343) 378–38–18

Исследованы механические свойства экономнолегированной стали 38ХС с содержанием углерода 0,36 % и кремния 1,14 % после различных режимов изотермической закалки в бейнитном интервале с различными временами выдержки. Показано, что после таких режимов термической обработки в исследованной стали образуется структура бескарбидного бейнита, представляющая собой двухфазную смесь обедненного по углероду бейнитного феррита и пересыщенного углеродом остаточного аустенита разли чной морфологии. Остаточный аустенит в бескарбидном бейните существенно обогащен по углероду и содержит значительную часть от общего содержания углерода в стали. Показано, что отпуск при температуре 300 °C в течение 1...2 ч повышает значения ударной вязкости стали 38ХС после изотермических выдержек в интервале температур бейнитного превращения, приводящих к образованию в структуре различного соотношения верхнего и нижнего бейнитного феррита, остаточного аустенита и мартенсита. Установлено, что при таком отпуске происходит стабилизация остаточного аустенита за счет заметного повышения в нем содержания углерода.

Ключевые слова: изотермическая закалка, бескарбидный бейнит, остаточный аустенит, бейнитный феррит, углерод, механические свойства, прочность, ударная вязкость.

1. Введение

В последние годы накоплен обширный материал о промежуточном превращении переохлажденного аустенита [1–4] и свойствах бейнита конструкционных сталей [2–6]. Бейнитная структура имеет сложную природу, и в зависимости от содержания углерода, легирующих элементов и условий охлаждения, может существенно менять свою морфологию. По температуре образования морфологически различают верхний и нижний бейнит. Особенности бейнитного превращения связаны с протеканием при температурах, где отсутствует диффузия атомов железа и легирующих элементов, но происходит интенсивная диффузия углерода. Это обусловливает, во-первых, наличие большого разнообразия морфологических форм образующихся фаз, и, во-вторых, получение разного химического состава этих фаз, отличающихся содержанием углерода. От величины перераспределения углерода в значительной степени зависят особенности структуры и свойства стали после превращения в бейнитной области.

В некоторых случаях после превращения в бейнитном интервале в сталях образуется структура, получившая определение как «бескарбидный бейнит». Как правило, такая структура образуется в сталях, легированных кремнием и алюминием [7–11], однако ее также



наблюдали и в низкоуглеродистых легированных сталях без этих элементов после непрерывного охлаждения [12].

Несмотря на большое количество данных, относительно особенностей структуры бескарбидного бейнита, существует ряд нерешенных вопросов, касающихся влияния отпуска на механические свойства низколегированных конструкционных сталей со структурой бескарбидного бейнита.

Целью настоящей работы – исследование влияния отпуска при различных температурах на поведение остаточного аустенита и механические свойства широко используемой в промышленности стали 38XC с бескарбидным бейнитом, полученным при изотермических выдержках в бейнитном интервале температур.

2. Материал и методика исследования

Материалом для исследования служила экономнолегированная промышленная сталь 38XC, химический состав которой представлен в табл. 1.

Сталь	С	Cr	Ni	Mn	Si	S	Р
38XC	0,36	1,38	0,11	0,36	1,14	0,015	0,013

Таблица 1 – Химический состав исследованной стали, мас. %

Заготовки исследуемой стали нагревали на 870 °C в расплаве солей, выдерживали 30 мин, после чего подвергали изотермической закалке с различными выдержками в интервале температур бейнитного превращения (360–410 °C).

Структуру сталей изучали электронно-микроскопическим методом на микроскопе JEM-200 CX на фольгах, вырезанных из соответствующих образцов, приготовленных по стандартной методике. Количество остаточного аустенита измеряли магнитометрическим методом. Механические свойства определяли при комнатной температуре статическим растяжением пятикратных образцов с диаметром рабочей части 5 mm. Ударную вязкость определяли на образцах типа I по ГОСТ 9454–78. Для определения параметра решетки остаточного аустенита на аппарате ДРОН-3.0 в K_{α} -излучении железа снимали линию (311)_γ. Полученные данные использовали для расчета содержания углерода в остаточном аустените по методике [2].

3. Результаты исследования и обсуждение

Раздельное влияние низкотемпературного отпуска на свойства стали с глобулярной и реечной формой бейнитного феррита изучали на стали 38XC, в которой, как известно [6], результатом промежуточного превращения и в нижнем, и верхнем температурном интервале является бескарбидный бейнит. По данным работ [6, 7], после изотермической закалки в нижней температурной области бейнитного превращения феррит стали 38XC имеет типичное реечное строение, а остаточный аустенит располагается в виде тонких прослоек между кристаллами бейнитного феррита. При боле высоких температурах образуется структура верхнего бейнита, в котором преобладают глобулярные, более крупные, чем при закалке в нижнем интервале превращения, кристаллы бейнитного феррита в сочетании с достаточно крупными участками остаточного аустенита.

Сталь 38XC широко используется в машиностроении для изготовления ответственных метизов, подвергаемых изотермической закалке, и выбор ее для исследования диктовался еще и тем обстоятельством, что в практике встречаются случаи, когда после термообработки вследствие нарушения технологических условий происходит образование верхнего бейнита, в результате чего не удается обеспечить требуемый уровень ударной вязкости.

Данные о влиянии низкого отпуска на температуру 300 °С на ударную вязкость, твердость, количество остаточного аустенита и содержание в нем углерода в стали 38ХС после изотермической закалки при температурах 360 °С и 410 °С с выдержками, обеспечивающими различную степень превращения, приведены в табл. 2.

Режим изотермической закалки	Режим отпуска	КСU, МДж/м ²	Твер- дость, НВ	Кол-во О.А., %	Параметр решетки О.А., нм	Содержание углерода в О.А.
360 °С, 3 мин	Без отпуска	0,6	401	16	0,3613	1,36
360 °С, 3 мин	300 °С, 1 ч	1,1	388	13	0,3618	1,50
360 °С, 10мин	Без отпуска	0,9	388	18	0,3613	1,36
360 °С, 10 мин	300 °С, 1 ч	1,1	375	17	0,3616	1,45
360 °С, 25 мин	Без отпуска	1,0	388	16	0,3615	1,42
360 °С, 25 мин	300 °С, 1 ч	1,2	375	15	0,3617	1,47
410 °С, 5 мин	Без отпуска	0,7	341	26	0,3606	1,18
410 °С, 5 мин	300 °С, 1 ч	1,2	321	17	0,3616	1,45
410 °С, 10 мин	Без отпуска	1,0	321	31	0,3608	1,23
410 °С, 10 мин	300 °С, 1 ч	1,2	311	21	0,3614	1,39

Таблица 2 – Влияние термической обработки на механические свойства стали 38XC, количество остаточного аустенита (О.А.) и содержание в нем углерода

Видно, что отпуск повышает значения ударной вязкости изотермически закаленной стали, имеющей в структуре различное соотношение бейнитного феррита, мартенсита и остаточного аустенита. Это справедливо как по отношению к реечному – нижнему бейниту, так и к глобулярному – верхнему бейниту. Такой отпуск после изотермической закалки при температуре 360 °C с выдержкой 3 мин и при температуре 410 °C с выдержками 5...10 мин приводит к повышению ударной вязкости на 0,2....0,5 МДж/м², некоторому снижению твердости, существенному уменьшению количества остаточного аустенита и обогащению его углеродом в среднем на 0,2 %. При увеличении времени изотермической выдержки, т. е. при дальнейшем развитии бейнитного превращения, которое сопровождается увеличением содержания углерода в остаточном аустените, а значит и возрастанием его стабильности, значения ударной вязкости после отпуска повышаются в среднем на 0,2 МДж/м², а количество остаточного аустенита уменьшается незначительно.

При всех режимах изотермической закалки после низкотемпературного отпуска наблюдается повышение содержания углерода в остаточном аустените. Вероятно, это связано с тем, что при отпуске при температуре 300 °С бейнитное превращение продолжается, и некоторая часть остаточного аустенита превращается в бейнитный феррит без выделения карбидов. При этом количество остаточного аустенита уменьшается, а содержание углерода в нераспавшейся части остаточного аустенита увеличивается (табл. 2).

Таким образом, при сохранении бескарбидного бейнита в процессе нагрева и выдержки при температуре 300 °C изотермически закаленной стали 38XC не только происходит отпуск присутствующего в стали мартенсита, образовавшегося во время охлаждения от температуры изотермической закалки при непродолжительных выдержках, но и стабилизируется



присутствующий остаточный аустенит, и это обусловливает повышение вязкости стали с бейнитной структурой.

Приведенные результаты открывают новый аспект в назначении низкотемпературного отпуска, заключающийся не только в достижении снятия напряжений для изотермически заклеенных деталей из бейнитной стали, но и в дополнительном обогащении остаточного аустенита углеродом, его стабилизации, обеспечивающей повышение ударной вязкости стали в высокопрочном состоянии.

4. Заключение

Показано, что остаточный аустенит в бескарбидном бейните кремнистой стали после непрерывного охлаждения существенно обогащен по углероду и содержит значительную часть от общего содержания углерода в стали. Установлено, что отпуск при температуре 300 °C в течение 1...2 ч повышает значения ударной вязкости стали 38XC после изотермической закалки в бейнитном интервале температур, имеющей в структуре различное соотношение как реечного – нижнего, так и глобулярного – верхнего бейнита, и остаточного аустенита. Установлено, что при таком отпуске происходит стабилизация остаточного аустенита за счет заметного повышения в нем содержания углерода.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Кристалл», № 01201463333) при частичной поддержке проекта УрО РАН № 15-17-2-11. Электронно-микроскопическое исследование выполнено в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

Список литературы

1. Bhadeshia H. K. D. H. Bainite in Steels / 3d ed. – London : Institute of Materials. – 2016. – 616 p. – ISBN-13: 978-1909662742.

2. Bojarski Z., Bold T. Structure and properties of carbide-free-bainite // Acta Metallurgica. – 1974. – Vol. 22, iss. 10. – P. 1223–1234.

3. Caballero V. F. G., Bhadeshia H. K. D. H. Very strong bainite // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2004. – Vol. 8, iss. 3. – P. 251–257.

4. Theoretical design and advanced microstructure in super high strength steels / F. G. Caballero, M. J. Santofimia, C. Garcia-Mateo, J. Chao, C. Garcia de Andres // Materials and Design. – 2009. – Vol. 30, iss. 6. – P. 2077–2083.

5. Influence of bainite morphology on impact toughness of continuously cooled cementite free bainitic steels / F. G. Caballero, H. Roelofs, St. Hasler, C. Capdevila, J. Chao, J. Cornide, C. Garcia-Mateo // Materials Science and Technology. – 2012. – Vol. 28, iss. 1. – P. 95–102.

6. Low temperature bainite in steel with 0, 26 wt% C / M. Soliman, H. Mostafa, A. S. El-Sabbah, H. Palkovski // Materials Science and Engineering A. – 2010. – Vol. 527, iss. 29–30. – P. 7706–7713.

7. Счастливцев В. М., Калетина Ю. В., Фокина Е. А. Остаточный аустенит в легированных сталях. – Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2014. – 236 с. – ISBN 978-5-7691-2384-9.

8. Carbide-free bainite in medium carbon steel / X. Y. Long, J. Kang, B. Lv, F. C. Zhang // Materials and Design. – 2014. – Vol. 64. – P. 237–245.

9. Carbide-free bainitic weld metal: a new concept in welding of armor steels / M. N. Krishna, R. G. D. Janaki, B. S. Murty, G. M. Reddy, T. G. P. Rao // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2014. – Vol. 45, iss. 6. – P. 2327–2337.

10. Kaletin A. Yu., Ryzhkov A. G., Kaletina Yu. V. Enhancement of impact toughness of structural steels upon formation of carbide-free bainite // Physics of Metals and Metallography. – 2015. – Vol. 116, no. 1. – P. 109–114. – DOI: 10.1134/S0031918X15010068

Kaletin A.Yu. / Mechanical properties of the 38KhS steel after isothermal quenching in the bainitic temperature region



11. Kaletin A. Yu., Kaletina Yu. V. Evolution of Structure and Properties of Silicon Steels in the Austenite-Bainite Phase Transition // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57, iss. 1. – P. 56–61. – DOI: 10.1134/S106378341501014X

12. Kaletin A. Yu., Kaletina Yu. V. Effect of low-temperature tempering on the properties of structural carbide-free bainitic steels // Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. – 2016. – Iss. 6. – P. 63–68. – URL: <u>http://dream-journal.org/</u>/DREAM_Issue_6_2016_Kaletin_A.Yu._et_al._063_068.pdf



FORMATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES AND FRACTURE RESISTANCE CHARACTERISTICS OF SANDWICH COMPOSITES BASED ON THE 09G2S STEEL AND THE EP678 HIGH-STRENGTH STEEL OF VARIOUS DISPERSION

S. V. Gladkovsky^{1*}, S. V. Kuteneva¹, I. S. Kamantsev¹, R. M. Galeev², D. A. Dvoynikov¹

¹Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, Russian Federation ²Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences, 39 Stepana Khalturina St., Ufa, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: gsv@imach.uran.ru

Address for correspondence: ul. Komsomolskaya, 34, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation Tel.: +7 (343) 362 34 48; fax: +7 (343) 374 53 30

The structure, mechanical properties and impact strength of 5-layered composites based on maraging and low-alloy mild steels are investigated. The effect of subsequent heat treatment on the microstructure and mechanical properties of layered composites is studied. The contribution of the presence of the initial ultrafine-grained microstructure of maraging steel to the formation of the mechanical properties of explosion-welded and thermally strengthened layered composites is evaluated.

Keywords: layered composite, explosion welding, low-alloy mild steel, maraging steel, microstructure, mechanical properties, brittle fracture resistance characteristics.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.071-090

References

1. Chawla N., Chawla K.N. *Metal matrix Composites*, 2nd ed., New York, Springer Science+Business Media, 2013, 370 p. DOI: https://doi.org/10.1007/978-0-387-74365-3_6

2. Kobelev A.G., Lysak V.I., Chernyshev V.N., Bykov A.A., Vostrikov V.P. *Proizvodstvo Metallicheskikh Sloistykh Kompozitsionnykh Materialov* [Production of Laminated Metal Composite Materials]. Moscow, Intermet Inzhiniring Publ., 2002, 496p. (In Russian).

3. Smirnov S.V., Veretennikova I.A. Comparative Evaluation of Metal Damage on the Free Lateral Surface of Single-Layer and Three-Layer Strips under Rolling. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, no. 4, pp. 6–15. Available at: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_4_2015_Smirnov_S.V._et_al._006_017.pdf

4. Kolesnikov A.G., Plokhikh A.I. A study of special features of formation of submicro- and nanosize structure in multilayer materials by the method of hot rolling. Metal Science and Heat Treatment, 2010, vol. 52, iss. 5–6, pp. 44–49. DOI: <u>10.1007/s11041-010-9266-x</u>

5. Trykov Yu.P., Gurevich L.M., Shmorgunov V.G. *Sloistye Kompozity na Osnove Alyuminiya i Ego Splavov* [Laminated Composites Based on Aluminum and Its Alloys]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 2004, 230 p. (In Russian).

6. Lozhkin V.S., Lozhkina E.A., Mali V.I., Esikov M.A. Structure and mechanical properties of multilayered composite material, formed by explosive welding of steel 12X18H10T and steel H18K9M5T thin plates. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty),* 2014, no. 3 (64), pp. 28–36. (In Russian).

7. Maltseva L.A., Tyushlyaeva D.S., Maltseva T.V., Pastukhov M.V., Lozhkin N.N., Inyakin D.V., Marshuk L.A. Laminated Metal Composite Materials Produced by Explosion Welding: Structure, Properties, Structural Features of the Transition Zone. *Deformatsiya i Razrushenie Materialov*, 2013, no. 4, pp. 19–26. (In Russian).



8. Embury J.D., Petch N.J., Wraith A.E., Wright E.S. The fracture of mild steel laminates. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1967, vol. 239, pp. 114–118.

9. Botvina R.L. *Razrushenie. Kinetika, Mekhanizmy, Obshchie Zakonomernosti.* [Fracture. Kinetics, General Mechanisms]. Moscow, Nauka Publ., 2008, 334 p. (In Russian).

10. Landau L.D. On the problem of turbulence. *Doklady AN SSSR*, 1944, vol. 44, no. 8, pp. 339–342. (In Russian).

11. Cowan G.R., Bergmann O.R., Holtzman A.H. Mechanism of bond zone wave formation in explosion-clad metals. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1971, vol. 2, no. 11, pp. 3145–3155.

12. Deribas A.A. *Fizika Uprochneniya i Svarka Vzryvom* [Physics of Hardening and Explosion Welding]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1980, 220 p. (In Russian).

13. Mali V.I., Bataev I.A., Bataev A.A., Pavlyukova D.V., Prikhodko E.A., Esikov M.A. Geometric transformations of sheet steel billets in explosion welding of multiple sandwiches. *Fizicheskaya Mezomekhanika*, 2011, vol. 6, no. 14, pp. 117–124. (In Russian).

14. Lysak V.I., Kuzmin S.V. Producing composite materials by explosive welding. *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra*, 2013, vol. 9, pp. 64–69. (In Russian).

15. Perkas M.D. *Vysokoprochnoye Martensitno-Stareyushchie Stali* [High-Strength Maraging Steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970, 224 p. (In Russian).

16. Gladkovsky S.V., Potapov A.I., Lepikhin S.V. Studying the deformation resistance of EP679 maraging steel. *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures,* 2015, no. 4, pp. 16–26. Available at: http://dream-journal.org//DREAM_Issue_4_2015_Smirnov_S.V._et_al._006_017.pdf

17. Sedykh V.S., Sonnov A.P., Shmorgunov V.G. Determination of local strain under explosion welding. *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgiya*, 1984, no. 11, p. 136. (In Russian).

18. Martin J.W. Micromechanisms in Particle-Hardened Alloys, Cambridge, Cambridge University Press, 1980, 201 p.


Подана в журнал: 23.11.2017 УДК 621.771.016.2-419.5.669.14:669.71:620.17 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.071-090

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХАРАКТЕРИСТИК СОПРОТИВЛЕНИЯ РАЗРУШЕНИЮ СЭНДВИЧ-КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТАЛИ 09Г2С И ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ ЭП678 РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

С. В. Гладковский^{1*}, С. В. Кутенева¹, И. С. Каманцев¹, Р. М. Галеев², Д. А. Двойников¹

¹Федеральное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация ²Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, ул. Халтурина, 39, Уфа, Российская Федерация

> *Ответственный автор. Электронная почта: <u>gsv@imach.uran.ru</u> Адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация Тел.: +7 (343) 362–42–17, факс: +7 (343) 374–53–30

Исследована структура, механические свойства, характеристики ударной вязкости, динамической и циклической трещиностойкости полученных сваркой взрывом 5-слойных композитов на основе 09Г2С и высокопрочной мартенситно-стареющей стали ЭП678. Определена роль дисперсности структуры прослоек мартенситно-стареющей стали в формировании конечного комплекса механических характеристик слоистых материалов. Изучено влияние последующей после сварки взрывом термической обработки на изменение структуры и механических свойств сэндвич-композитов.

Ключевые слова: слоистый композит, сварка взрывом, низкоуглеродистая низколегированная сталь, мартенситно-стареющая сталь, микроструктура, механические свойства, характеристики сопротивления хрупкому разрушению.

1. Введение

Все более широкое применение в различных отраслях транспортного и энергетического машиностроения, судостроения и авиакосмической техники находят перспективные слоистые металлические композиты с сэндвич-структурой конструкционного и функционального назначения, относящиеся к общему классу многокомпонентных материалов. Слоистые композиты на металлической основе обладают уникальным сочетанием физикомеханических свойств, а также повышенным сопротивлением хрупкому разрушению в широком температурном диапазоне. Конструкции современных слоистых металлических композиционных материалов (СМКМ) обеспечивают технологическую возможность совмещения высокопрочных и пластичных компонент, что позволяет за счет изменения объемной доли и порядка чередования слоев управлять механическими свойствами многослойного материала [1, 2]. Однако выбор технологии получения слоистых композитов с прочным соединением слоев из различных по своей природе и свойствам материалов требует тщательного учета ряда параметров процесса их изготовления (температуры, скорости и степени деформации), способности материалов к пластической деформации, взаимной растворимости и типа кристаллического строения составляющих композита [2, 3, 4]. Одной из эффективных технологий изготовления СМКМ со слоями, резко различающимися по составу и уровню механических свойств, на сегодняшний день является сварка взрывом [2]. В качестве дополнительного инструмента управления структурой и свойствами слоистых композитов может



служить последующая после сварки взрывом термическая обработка, режим которой выбирается с учетом структурных преобразований в каждой составляющей композита. Эффективность использования прослоек высокопрочных мартенситно-стареющих сталей (МСС) в конструкции многослойных композитов различного состава с сэндвич-структурой, в том числе с использованием последующей термопластической обработки, представлена в работах [5, 6, 7]. В то же время влияние дисперсности высокопрочных прослоек мартенситностареющих сталей и эволюции структуры составляющих композита при последующей термической обработке на комплекс механических свойств и характеристик сопротивления хрупкому разрушению изучено недостаточно. В связи с этим в работе методами оптической и электронной микроскопии исследовано строение межслойных границ и микроструктура отдельных слоев, определен комплекс стандартных механических свойств и характеристик трещиностойкости при различных условиях нагружения СМКМ на основе сталей 09Г2С и ЭП678 с различной дисперсностью структуры в состоянии непосредственно после сварки взрывом, а также после дополнительной термической обработки.

2. Материалы и методы исследования

В качестве исходных составляющих 5-слойных композитов использовались три пластины конструкционной низкоуглеродистой стали 09Г2С толщиной 2 мм и две пластины мартенситно-стареющей стали ЭП678 толщиной 1 мм. Объемная доля наиболее прочной стали ЭП678 в слоистых композитах составляла 25 %. Выбор материалов обусловлен низким содержанием углерода в обеих сталях 09Г2С и ЭП678, что обеспечивает им хорошую способность к деформационной обработке в широком диапазоне температур, а также возможность реализации такой термической обработки композита, при которой слои из мартенситно-стареющей стали максимально упрочняются, а слои из низкоуглеродистой низколегированной стали сохраняют свою исходную пластичность. Химический состав сталей определяли на оптическом эмиссионном спектрометре SPECTROMAXx (табл. 1).

Столи				Co	одержан	ние элем	лентов,	% (м	ac.)			
Сталь	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Ti	Nb	Cu	S	Р
ЭП678	0,026	0,16	0,082	10,65	9,35	1,97	0,093	0,9	0,093	0,1	0,004	0,004
09Г2С	0,131	0,68	1,11	0,068	0,065	0,011	0,037	_	-	0,122	0,011	0,022

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сталей

В многослойном пакете перед сваркой взрывом сталь 09Г2С находилась в нормализованном состоянии, а мартенситно-стареющая сталь ЭП678 – в закаленном с обычной мелкозернистой (M3) структурой или после термопластической обработки на ультрамелкозернистую (УМ3) структуру. Листовые заготовки толщиной 1 мм из стали ЭП678 с УМ3 структурой были получены в ИПСМ РАН (г. Уфа) путем комбинированной деформационной обработки, включающей шестикратную всестороннюю изотермическую ковку (ВИК) на гидравлическом прессе ПА2638 в интервале температур 850–700 °С со скоростью деформации $10^{-3} - 5 \times 10^{-3} \cdot c^{-1}$ и последующую многопроходную теплую пакетную прокатку на стане ДУО-300 при температуре 700 °С. Исходные размеры заготовки стали ЭП678 составляли 95×85×50 мм, а на заключительном переходе ВИК ей была придана форма плиты толщиной 24 мм.

Накопленная истинная деформация материала в результате ВИК достигла величины $e \approx 12$, суммарная величина истинной деформации при прокатке, рассчитанная как $e_h = ln (h_0/h_1)$, составила $e \approx 3$. При этом суммарная величина степени обжатия заготовок при прокатке составила $\varepsilon \approx 0.95$ (95%). Таким образом, общая величина истинной накопленной

деформации после полного цикла обработки исходной заготовки, включающей ВИК и теплую прокатку, составила $e \approx 15$.

Использованные для проведения исследований два типа 5-слойных СМКМ, включающих слои стали 09Г2С и стали ЭП678 с УМЗ (композит 1) и МЗ структурой (композит 2), были получены по технологии сварки взрывом. Изучение строения границ раздела и микроструктуры слоев в композитах проводили с применением традиционных методов металлографии на оптическом микроскопе NEOPHOT 21, а также методом ориентационно-фазового контраста на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMH. Распределение легирующих элементов на границе соединения слоев исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II XMU, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 450. Измерения микротвердости по поперечному сечению композитов выполняли на микротвердомере Shimadzu HMV-G при нагрузке 0,05 кг с шагом 50–150 мкм.

Механические свойства композитов определяли при испытаниях плоских образцов на одноосное растяжение по ГОСТ 1497-84 с применением сергидравлической универсальной испытательной машины INSTRON 8801.

Ударные испытания образцов композиционных материалов проводились на инструментированном маятниковом копре Tinius Olsen IT542M при температурах 20 °C и –60 °C на образцах типа 12 по ГОСТ 9454 с V-образным надрезом, выполненным перпендикулярно плоскости сопряжения пластин по тормозящему движение трещины типу («crack–arrester» [8]). Разделение общей работы разрушения ударного образца ($A = A_3 + A_P$) на ее составляющие – работу зарождения трещины A_3 и работу распространения трещин A_P осуществляли на основе анализа экспериментальных диаграмм ударного нагружения в соответствии с рекомендациями ГОСТ 22848-77. Параметр динамической трещиностойкости (J_{id}) рассчитывался по формуле, приведенной в работе [9]:

$$J_{id} = \frac{2A_3}{B(W-a)},\tag{1}$$

где A_3 – работа зарождения трещины; B – ширина образца; W – высота образца; a – длина концентратора напряжений (надреза).

Значения показателей прочности, пластичности и характеристик ударной вязкости усредняли по результатам испытаний трех идентичных образцов. Разброс экспериментальных значений механических характеристик не превышал 5 %. Циклические испытания композиционных материалов проводили по схеме трехточечного изгиба на призматических образцах размером $8 \times 5 \times 55$ мм с V-образным надрезом (тип 4 по ГОСТ 25.506-85) на резонансной испытательной машине MIKROTRON (Rumul) с максимальным усилием цикла F = 2,0 кН при частоте 100 Гц и коэффициенте асимметрии цикла R = 0,1. По результатам испытаний в соответствии с рекомендациями РД 50-345-82 строились кинетические диаграммы усталостного разрушения (КДУР) в координатах «скорость роста усталостной трещины – размах коэффициента интенсивности напряжений».

Получение композитов сваркой взрывом проводилось в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (г. Новосибирск) под руководством в.н.с., к.ф.-м.н. В.И. Мали.

3. Результаты и обсуждение

Как показал проведенный в продольном сечении образца анализ макроструктуры неразъемного соединения, при сварке взрывом в 5-слойных композитах «09Г2С-ЭП678» формируются как волнообразные, так и прямолинейные границы соединения слоев с разной интенсивностью перемешивания используемых сталей (рис. 1). Волнообразные сварные соединения наблюдаются между первым и вторым, вторым и третьим, а также третьим и четвер-



тым слоями. Обработка изображения и проведенные расчеты стандартными программными средствами показали, что параметры волн сварного соединения (амплитуда, длина) существенно отличаются по мере чередования слоев в композите. При этом выявленный волнообразный характер строения сварных наиболее четких границ раздела слоев 09Г2С-ЭП678 (граница 1) и ЭП678-09Г2С (граница 4) на основании замеренных параметров волн может быть описан тригонометрической функцией. Проведенные расчеты позволили в первом приближении установить аналитические зависимости формы границ сварных швов 1 и 4, выраженные функциями, представленными в табл. 2.



Рис. 1. Макроструктура сварных швов в композите 1 (УМЗ МСС)

Таблица 2 – Параметры и аналитические зависимости	сварных швов
5-слойного композита 1 (УМЗ МСС)	

№ п.п.	Продольное сечение 5-СМКМ						
	Граница материалов	Амплитуда <i>А</i> , мм	Длина волны <i>L</i> , мм	Аналитическая зависимость			
1	09Г2С/ЭП678	0,038	0,179	$a = 0.038 \sin(2\pi l/0.179)$			
2	ЭП678/09Г2С	—	—	_			
3	09Г2С/ЭП678	—	—	_			
4	ЭП678/09Г2С	0,026	0,231	$a = 0,026\sin(2 \pi l/0,231)$			

Переход от безволнового течения к волновому описывается в рамках теории Л.Д. Ландау [10] о развитии неустойчивости течения вязкой жидкости и определяется несколькими параметрами, одним из которых является число Рейнольдса Re. Критическое значение Re, при котором осуществляется волнообразование, составляет Re \geq 10 [11]. При этом считается [12, 13], что форма границы не влияет на качество соединения при сварке взрывом, но граница раздела сложной формы благоприятно сказывается на уровне ударной вязкости композита. Все исследуемые в настоящей работе сварные соединения композитов характеризуются повышенной чистотой границ. На границах отсутствуют неметаллические включения и такие дефекты сварки как поры, непровары и несплошности. Вблизи межслойных границ со стороны 09Г2С наблюдаются зоны локального расплавления (рис. 2 *a*), строение и расположение которых нерегулярно относительно границы раздела. В ходе исследования сварного шва композита 1 (УМЗ МСС) методом микрорентгеноспектрального анализа была выявлена



область резкого концентрационного перехода, преобладающая в основном вдоль всей границы сварных швов (рис. 3), тем самым подтверждая скоротечность взрывного процесса, исключающего диффузионные процессы [12, 14].



a









Анализ изображений микроструктуры составляющих слоев композитов, полученных с использованием метода ориентационно-фазового контраста, показал, что вне околошовной зоны стали 09Г2С сохраняется исходная равноосная феррито-перлитная структура со сред-



ним размером зерна 12 мкм (рис. 4 *a*). На границе раздела слоев в стали 09Г2С имеется зона с равноосной рекристаллизованной структурой шириной до 5 мкм с размером кристаллитов 0,5–1 мкм (рис. 2 б и 5 *a*).



Рис. 4. Микроструктура составляющих 5-слойных композитов вне зоны сварного соединения: *а* – 09Г2С; *б* – ЭП678 с МЗ структурой; *в* – ЭП678 с УМЗ структурой

Микроструктурный анализ слоев мартенситно-стареющей стали с МЗ структурой показал, что вне околошовной зоны структура стали представлена пакетным мартенситом и остаточным аустенитом (рис. 4 δ). Средний размер аустенитного зерна в этой части слоя мартенситно-стареющей стали составляет 20 мкм. На границе сварных соединений выявлено наличие фрагментированной структуры протяженностью до 10 мкм (рис. 5 δ). Средний размер зерна в приграничном диспергированном слое ЭП678 составляет около 200 нм.

В слоях сварного композита из стали ЭП678 после проведенной в ИПСМ РАН предварительной термопластической обработки практически на всех участках отмечается однородная УЗМ структура с размером зерна аустенита в пределах 50–200 нм (рис. 4 *в* и рис. 5 *в*). При этом идентифицировать структурные составляющие в стали ЭП678 после термопластической обработки в виду их высокой дисперсности с помощью используемых в данной работе методов микроструктурных исследований не представилось возможным.



Рис. 5. Микроструктура составляющих 5-слойных композитов на расстоянии 5 мкм от границы сварного соединения: *a* – 09Г2С; *б* – ЭП678 с МЗ структурой; *в* – ЭП678 с УМЗ структурой



Полученные взрывным воздействием слоистые композиты подвергали дополнительной термообработке при 500 °C в течение 3 ч. Целью термической обработки готовых слоистых композитов является достижение максимального уровня прочностных свойств с сохранением высокой ударной вязкости композита, реализация которой возможна за счет упрочнения стали ЭП678 при сохранении пластичности стали 09Г2С. Выдержка при температуре 500 °C в закаленной МСС вызывает выделение дисперсных частиц интерметаллидов, что приводит к максимальному упрочнению сталей этого класса, а у низкоуглеродистых низколегированных сталей вызывает разупрочнение за счет перераспределения углерода и коагуляции карбидов.

Влияние последующей после сварки взрывом термической обработки на распределение легирующих элементов на границе слоев сварных композитов было оценено по результатам микрорентгеноспектрального анализа. Резкое изменение содержания основных легирующих элементов составляющих композитов сталей (Cr, Ni, Mn, Si) на границе соединения слоев сталей 09Г2С и ЭП678 происходит в достаточно узкой области, составляющей примерно 5–7 мкм (рис. 6). Это указывает на то, что проведенная после сварки взрывом термическая обработка не вызывает существенную активизацию диффузионных процессов на межслойных границах.



Рис. 6. Распределение элементов на границе раздела слоев 09Г2С и ЭП678 в 5-слойном сварном (*a*) и термообработанном (*б*) композите 2 (M3 MCC)

Режим проведенной термообработки для нормализованной стали 09Г2С является высоким отпуском, в ходе которого микроструктура стали меняется незначительно, а размер ферритных зерен сохраняется в пределах 12 мкм. В МСС данного типа при температуре старения выше 400 °C происходит образование метастабильной фазы β -Ni3Ti (400–480 °C), а затем стабильной фазы η -Ni3Ti (480–560 °C) [15, 16]. Основными упрочняющими фазами в сталях типа 03X11H10M2T являются интерметаллидная фаза Ni3Ti с ГПУ решеткой и фаза Лавеса– λ –Fe2(Ti, Mo). Остаточный аустенит, присутствующий в исходной закаленной стали, в процессе охлаждения при старении за счет образования новых фаз обедняется легирующими элементами и превращается в мартенсит охлаждения. Таким образом, микроструктура ЭП678 по завершению термообработки состоит из пакетного мартенсита и дисперсных упрочняющих интерметаллидных частиц.

Сравнение микротвердости сталей 09Г2С и ЭП678 в исходном состоянии и после сварки взрывом в составе 5-слойного сварного композита позволило выявить некоторый прирост значений микротвердости в сварном композите обеих сталей на 8 % (табл. 3). Как известно [17], упрочнение слоев композитов в процессе сварки взрывом происходит за счет высокоинтенсивной деформации составляющих композита взрывной волной. Сталь ЭП678,



прошедшая термопластическую обработку на УМЗ структуру, имеет повышенные значения микротвердости в исходном состоянии и, соответственно, после сварки взрывом в отличие от этой же стали с МЗ структурой.

Таблица 3 – Микротвердость слоев в 5-СМКМ до и после сварки взрывом,				
а также дополнительной термообработки				
	Микротвердость HV 0.05			

	Микротвердость HV 0,05				
Состояние	00520	ЭП678	ЭП678		
	091 2C	(МЗ структура)	(УМЗ структура)		
Исходное	225	325	448		
Сварка взрывом	243	360	501		
Сварка взрывом + термическая обработка	234	570	515		
500 °С, 3 ч, воздух	231	570	515		



Рис. 7. Распределение микротвердости по ширине композитов 1 (а, б) и 2 (в, г) после сварки взрывом и после дополнительной термообработки

Однако дополнительное старение не приводит к ожидаемому сильному упрочнению стали ЭП678 с УМЗ структурой, прирост микротвердости составил всего 3 %. Незначительный эффект упрочнения при термообработке композитов с прослойками из МСС с УМЗ структурой связан, вероятно, с прошедшим «перестариванием» стали ЭП678 в условиях нагрева до температуры 700 °С при термопластической обработке на УМЗ структуру. После дополнительной термообработки микротвердость прослоек стали ЭП678 с МЗ структурой достигает самых высоких значений, а низкоуглеродистой низколегированной стали – незначительно снижается.

Из табл. 4 следует, что дополнительная термообработка (нагрев до 500 °C с выдержкой 3 ч.) оказывает неоднозначное влияние на механические свойства сталей 09Г2С и ЭП678, так как данный вид обработки для первой стали относится к высокому отпуску, а для второй – к упрочняющему старению. Так, дополнительный нагрев до 500 °C нормализованной стали 09Г2С приводит к некоторому снижению прочностных и повышению пластических свойств. Напротив, старение стали ЭП678 при указанной температуре вызывает существенный прирост значений $\sigma_{0,2}$ и $\sigma_{\rm B}$, что сопровождается заметным уменьшением показателей пластичности δ и ψ . Повышение прочностных свойств предварительно перестаренной в процессе деформационной обработки при 700 °C стали ЭП678 с УМЗ структурой при последующем старении при более низкой температуре (500 °C) происходит в значительно меньшей степени. Таким образом, термическая обработка композита данного состава позволяет регулировать соотношение прочностных свойств, оказывая одновременно упрочняющее и разупрочняющее воздействие на отдельные компоненты слоистого материала.

	Материал и режим обработки	σ _{0,2} , МПа	σ _в , МПа	δ, %	ψ, %
1	09Г2С нормализация с 920 °С	385	500	33	71
2	09Г2С нормализация 920 °С + отпуск 500 °С, 3 ч	363	486	55	74
3	ЭП678 (МЗ структура) закалка 920 °С	850	1030	11	77
4	ЭП678 (МЗ структура) старение 500 °С, 3 ч	1370	1522	4	36
5	ЭП678 (УМЗ структура)	1003	1310	9	28
6	ЭП678 (УМЗ структура) старение 500 °С, 3 ч	1156	1340	7	27

Таблица 4 – Механические свойства составляющих компози	та
в исходном состоянии и после термообработки	

Исходя из результатов проведенных механических испытаний на растяжение (табл. 5) видно, что наиболее высокий уровень прочностных свойств достигается в сварных композитах, имеющих в составе прослойки УМЗ МСС, без проведения последующей термической обработки композита ($\sigma_{\rm B} = 882$ МПа, $\sigma_{0.2} = 772$ МПа). Дополнитермическая существенного тельная обработка не оказывает упрочнения в слоях УМЗ стали ЭП678, вследствие предварительного перестаривания данной стали в процессе термопластической обработки, предшествующей сборке пакета и получению композита методом сварки взрывом, а в основном способствует пластификации композита за счет отпуска слоев 09Г2С, благодаря чему значения относительного удлинения (б) и относительного сужения (ψ) возрастают с 7 до 15 % и с 27 до 36 % соответственно. Упрочняющий эффект за счет старения МСС слоев наиболее заметен на слоистых композитах с M3 сталью ЭП678, прочностные свойства которого возрастают с $\sigma_{\rm B}$ = 745 МПа; $\sigma_{0.2} = 705$ МПа до $\sigma_{\rm B} = 855$ МПа; $\sigma_{0.2} = 770$ МПа, при этом пластические свойства несколько снижаются.



Таблица 5 – Механические свойства композита и его составляющих в исходн	ом состоянии	1
и после термообработки		

№ п.п	Материал	σ _{0,2} , МПа	$σ_{\rm B}$, ΜΠα	δ, %	ψ, %
1	5-СМКМ (ЭП678 с УМЗ структурой),	772	882/703*	7	27
	сварка взрывом		002/100		_,
2	5-СМКМ (ЭП678 с УМЗ структурой), сварка взрывом + ТО 500 °С, 3 ч	695	866/700*	15	36
3	5-СМКМ (ЭП678 с МЗ структурой), сварка взрывом	705	745/632*	15	46
4	5-СМКМ (ЭП678 с МЗ структурой), сварка взрывом + ТО 500 °С, 3 ч	770	855/745*	10	31

Расчетные значения временного сопротивления, вычисленные по правилу смесей.

Экспериментальные значения временного сопротивления изученных 5-слойных композитов сопоставлялись с расчетными значениями $\sigma_{\rm B}$, которые рассчитывались по правилу смесей (аддитивности) [18]:

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{B}}^{P} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{B1}} \cdot \boldsymbol{f}_{1} + \boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{B2}} \cdot \boldsymbol{f}_{2}, \qquad (2)$$

где σ_{B1} и σ_{B2} – временное сопротивление 1 и 2-й составляющих композита; f_1 и f_2 – объемные доли 1 и 2-й составляющих композита.

Для расчета значений временного сопротивления СМКМ после сварки взрывом и дополнительной термообработки использовались экспериментальные данные по прочности составляющих композита в исходном состоянии и после термической обработки, соответственно с учетом того, что объемная доля МСС в композите соответствовала 25 % (табл. 3). Экспериментальные значения временного сопротивления для всех типов, изученных СМКМ значительно превосходят расчетные значения. По-видимому, более высокие экспериментальные значения прочности по сравнению с расчетными связаны с упрочняющим влиянием сварки взрыва на металл составляющих композита [12]. Наибольшая разница между экспериментальными и расчетными значениями временного сопротивления наблюдается у композита 2 (УМЗ МСС).

Результаты ударных испытаний составляющих композитов показали, что с понижением температуры испытания от +20 до -60 °C ударная вязкость стали 09Г2С снижается от значений 0,85 до 0,65 МДж/м², а для стали ЭП678 – от 0,45 до 0,125 МДж/м² (табл. 6). На основании результатов ударных испытаний композитов с ориентацией надреза по тормозящему типу «crack-arrester» было установлено, что сварной композит 1 (УМЗ МСС) имеет более высокие значения характеристик ударной вязкости по сравнению со сварным композитом 2 (МЗ МСС) (табл. 7).

Таблица 6 – Характеристики ударной вязкости составляющих слоистого композита «09Г2С-ЭП678»*

Стони			Характери	стики ударн	ой вязкости	
Сталь	<i>I</i> _{исп} ., С	<i>KCV</i> , МДж/м ²	А, Дж	<i>А</i> ₃ , Дж	A_{p} , Дж	<i>Ji</i> _d , МДж/м ²
09Г2С	20	0,85	31,60	6,86	24,74	0,37
	-60	0,65	26,26	6,60	19,66	0,33
ЭП678	20	0,45	46,50	26,90	19,60	0,49
	-60	0,125	12,90	11,70	1,20	0,30

^{*}Ударные испытания стали 09Г2С проводились на образцах размером 5×10×55 мм, а стали ЭП678 – на образцах размером 10×10×55 мм (типа 11 и 13 по ГОСТ 9454 соответственно)

page 71÷90



№		T °C	Характеристики ударной вязкости					
П.П.	КОМПОЗИТЫ	<i>I</i> _{исп} ., С	<i>КСV</i> , МДж/м ²	А, Дж	<i>А</i> ₃ , Дж	<i>А</i> _р , Дж	<i>Ji</i> _d , МДж/м ²	
1	Композит 1 (УМЗ МСС)	20	>0,92	>40,56	12,01	I	0,55	
1	(умз мес), сварка взрывом	-60	>1,09	>44,96	12,70	_	0,58	
2 (сва стар	Композит 1 (УМЗ МСС),	20	>1,23	>51,6	12,05	_	0,58	
	сварка взрывом + старение 500 °C, 3 ч	-60	>1,29	>53,15	20,54	_	1,0	
3	Композит 2 (МЗ МСС),	20	>0,67	>25,55	8,90	_	0,46	
	старение 500 °С, 3ч	-60	0,42	16,49	4,25	12,24	0,22	

Таблица 7 – Результаты	ларных испытаний 5-слойных	сварных композитов
ruominga / rooymbraibi	Auphibia nenbrianni - chombia	Couplibin Romitosition

Примечание. Большинство образцов, кроме образца № 3, испытанного при температуре -60 °C, при ударных испытаниях полностью не разрушилось, поэтому ударная вязкость и полная работа разрушения обозначается как KCV>... и A>..., а определение работы распространения трещины только при частичном разрушении образца является неправомерным.

Следует особо отметить выявленный аномальный эффект повышения характеристик ударной вязкости (KCV, A₃ и Ji_d) композита 1 (УМЗ МСС) непосредственно после сварки взрывом и, особенно, после дополнительного старения/отпуска при 500 °C, 3 ч с понижением температуры испытаний от комнатной до -60 °С. Для композита 2 (МЗ МСС) понижение температуры испытаний от +20 до -60 °C приводит к полному разрушению образца и снижению изученных характеристик ударной вязкости и динамической трещиностойкости при сохранении достаточно высокого сопротивления материла хрупкому разрушению при динамических нагрузках. При этом работа на распространение трещины в композите 2 более чем в 2 раза выше по сравнению с работой зарождения трещины, что указывает на повышенную конструкционную прочность слоистого материала.



Рис. 8. Боковой вид испытанного при 20 °С ударного образца (а) и микростроение границ раздела слоев 09Г2С и ЭП678 (б, в) в изломе 5-слойного сварного композита 1 (УМЗ МСС)

а

в







Gladkovsky S.V. et al. / Formation of the mechanical properties and fracture resistance characteristics of sandwich composites based on the 09G2S steel and the EP678 high-strength steel of various dispersion http://dream-journal.org При ударных испытаниях формирующаяся в вершине V-образного надреза трещина в большинстве случаев проходит только через несколько слоев композита. При этом на межслойных границах происходит незначительное отклонение траектории трещины вдоль границы раздела с образованием расщеплений различной длины, что способствует торможению трещины и повышению характеристик ударной вязкости. Следует отметить, что выявленные металлографическим методом и описанные выше типы волнообразных и плоских сварных границ (рис. 1) отчетливо проявляются и на фрактограммах ударных образцов композиционных материалов (рис. 8 δ , ϵ).

Наблюдаемая стадийность процесса продвижения трещины хорошо прослеживается и на диаграммах нагружения ударных образцов, на которых можно выделить 3 стадии процесса разрушения СМКМ. Начальное повышение динамической нагрузки и ее резкое падение связано с формированием острой трещины и ее ростом до образования перпендикулярно ориентированной ей трещины расслоения. Второй участок с постоянной или несколько снижающейся нагрузкой соответствует дальнейшему прохождению трещины в первоначальном направлении, а на третьем участке трещина затормаживается и происходит изгиб неразрушенного образца до полного снятия нагрузки. На диаграмме ударного нагружения полностью разрушенного образца композита с МЗ прослойкой ЭП678, испытанного при температуре –60 °C, соответствующий изгибу последних слоев композита третий участок полностью отсутствует (рис. 9 e).

Анализ микромеханизмов послойного разрушения ударных образцов 5-слойных термообработанных композитов 1 и 2 показал, что при комнатной температуре испытания все стальные слои в обоих композитах разрушаются по вязкому механизму с образованием типичного ямочного излома. При низкотемпературных испытаниях композитов, прошедших термообработку, разрушение протекает по хрупкому механизму только в слоях стали 09Г2С с формированием фасеток квазискола на поверхности разрушения (рис. 10 *a*) а слои стали ЭП678 с M3 и УM3 структурой по-прежнему разрушаются по вязкому механизму с образованием ямочного строения излома (рис. 10 *б*, *в*). Отличительной особенностью разрушения слоев УM3 стали ЭП678 в состаренном состоянии является формирование топографии излома из особо мелких ямок, распознаваемых только при большом увеличении.



Рис. 10. Микрофрактограммы слоев 09Г2С(*a*) и ЭП678 с МЗ (*б*) и УМЗ (*в*) структурами в составе 5-слойных термообработанных композитов после ударных испытаний при –60 °С

По результатам циклических испытаний СМКМ после сварки взрывом и материала основы стали 09Г2С получена зависимость скорости роста трещины от размаха коэффициента интенсивности напряжений цикла ΔK , представленная в виде кинетической диаграммы усталостного разрушения (КДУР) (рис. 11). Следует отметить, что в области достигнутых



значений $\Delta K < 35 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ скорость роста усталостной трещины в слоях стали 09Г2С в составе композита существенно ниже, чем в монолитном образце из стали аналогичного состава. По-видимому, это связано с конструктивными особенностями слоистого материала, механическое поведение которого при циклическом нагружении определяется не только отдельными разнопрочными слоями, но и интегральными свойствами всего композита.



Рис. 11. Кинетические диаграммы роста усталостной трещины в монолитном образце 09Г2С и в слоях стали 09Г2С в составе 5-слойного сварного композита с прослойками стали ЭП678 различной дисперсности: 1 – монолитный образец из стали 09Г2С; 2 – композит со слоями стали ЭП678 с мелкозернистой структурой (МЗ); 3 – композит со слоями стали ЭП678 с ультрамелкозернистой структурой (УМЗ). Вертикальные линии соответствуют границе перехода из слоя 09Г2С в слой ЭП678

При этом в области значений размаха $\Delta K = 25-30$ МПа·м^{1/2} более высокой циклической трещиностойкостью обладает композит 1 (УМЗ МСС) по сравнению с композитом 2 (МЗ МСС). При более высоких значениях размаха ΔK свыше 30 МПа·м^{1/2} преимущество в циклической трещиностойкости композита 1 (УМЗ МСС) и дисперсность прослоек стали ЭП678 не оказывает заметного влияния на скорость роста усталостной трещины в композите. По результатам фрактографических исследований (рис. 12) установлено, что процесс роста усталостной трещины в изученном слоистом композите на макроуровне развивается по типу монолитного материала. При этом прохождение фронта усталостной трещины границы раздела слоев сталей 09Г2С и ЭП678 не сопровождается изменением рельефа поверхности разрушения и появлением характерных для статического и динамического нагружения расслоений (рис. 12 *a*, *z*).

Изучение микростроения поверхности усталостной трещины слоистого материала на участке ее роста, соответствующему достигнутым значениям размаха $\Delta K = 25-32$ МПа·м^{1/2} показало, что в композитах 1 и 2 усталостный излом имеет сложный развитый рельеф, характеризующийся наличием смешанных статических и циклических мод нагружения [9]. При этом микростроение поверхности усталостной трещины в слоях стали 09Г2С композитов 1 и 2 практически не различается, и в композите 1 отсутствуют типичные для полученных при циклическом нагружении изломов усталостные бороздки (рис. 12 δ , ∂). Напротив, строение зоны усталостного роста трещины в слоях стали ЭП678 с УМЗ и МЗ структурами существенно различаются. В слоях стали ЭП678 с УМЗ структурой (композит 1) излом имеет более плоский вид, в нем присутствуют усталостные бороздки (рис. 12 ϵ). В зоне усталости стали ЭП678 с МЗ структурой (композит 2) усталостные бороздки частично вырождены, а его рельеф очень напоминает поверхность роста усталостной трещины в слоях стали 09Г2С (рис. 12 ϵ).





Рис. 12. Микростроение поверхности циклического роста трещины при прохождении границы соединения слоев сталей 09Г2С и ЭП678: *а, б, в* – композит 1 (УМЗ ЭП678); *г, д, е* – композит 2 (МЗ ЭП678); *б, г* – слои 09Г2С; *в, е* – слои ЭП678 с УМЗ и МЗ структурой



4. Заключение

Сформированные при сварке взрывом 5-слойные неразъемные соединения на основе сталей 09Г2С и ЭП678 характеризуются прямолинейными и волнообразными границами раздела слоев. Строение межслойных границ последнего типа в продольном сечении образцов может быть описано тригонометрическими функциями. На границах соединения слоев отсутствуют часто наблюдаемые в сварных соединениях дефекты в виде пор и неметаллических включений, а также охрупчивающие карбидные и интерметаллидные частицы. Граница соединения слоев сталей 09Г2С и ЭП678 характеризуется достаточно узкой диффузионной зоной, составляющей примерно 5–7 мкм.

При сварке взрывом на границе соединения слоев 09Г2С и ЭП678 с обеих сторон формируются зоны протяженностью до 10 мкм с фрагментированной УМЗ структурой с размерами кристаллитов от 0,2 до 1 мкм, сменяющихся в направлении к центральной части слоев на крупнокристаллическую структуру со средними размерами зерен феррита 12 мкм в стали 09Г2С и аустенита 20 мкм в стали ЭП678.

Значения временного сопротивления сварных СМКМ на основе сталей 09Г2С и ЭП678 в 1,3–1,4 раза превышают уровень прочности данных материалов, рассчитанной по правилу смесей. Наиболее высокие значения $\sigma_B = 866-882$ МПа достигаются в слоистых композитах со слоями УМЗ стали ЭП678 с размером структурных элементов 50–200 нм.

Показана возможность регулирования комплекса механических свойств слоистого композита путем дополнительной термической обработки (нагрев до 500 °C с выдержкой 3 ч), одновременно приводящей к упрочнению слоев стали ЭП678 в результате старения и разупрочнению слоев стали 09Г2С при отпуске.

Изученные сварные слоистые композиты характеризуются высокими характеристиками ударной вязкости и динамической трещиностойкости при условии расположения концентратора напряжений по «тормозящему» типу (перпендикулярно плоскости сопряжения слоев). Повышение сопротивления данных материалов хрупкому разрушению при динамическом нагружении при комнатной и пониженных температурах, связано с частичным ответвлением траектории трещины вдоль границ раздела, вызывающим расслоение композита и соответственно торможение роста трещины. Обнаружен эффект аномального роста характеристик ударной вязкости СМКМ с УМЗ прослойками стали ЭП678 с понижением температуры ударных испытаний от комнатной до –60 °С.

Показано, что в области значений размаха коэффициента интенсивности напряжений $\Delta K < 35 \text{ MIa} \cdot \text{m}^{1/2}$ скорость роста усталостной трещины в слоях стали 09Г2С в составе композита ниже, чем в монолитном образце из стали аналогичного состава. При этом области значений $\Delta K = 25 - 31 \text{ MIa} \cdot \text{m}^{1/2}$ СМКМ с прослойками МСС ЭП678 с УМЗ структурой обладают более высокой циклической трещиностойкостью по сравнению с композитами, содержащими слои стали ЭП678 с МЗ структурой при одинаковой объемной доле высокопрочной МСС (25 %).

Выявлен эффект торможения усталостной трещины в СМКМ при ее прохождении межслойных границ из менее прочного слоя стали 09Г2С в более прочный слой стали ЭП678, проявляющийся в характерных провалах на кинетических диаграммах усталостного разрушения. Определены фрактографические особенности роста усталостных трещин в различных слоях композитов при различных значениях ΔK в вершине усталостной трещины.

На основе анализа макро- и микростроения изломов изученных СМКМ показано, что разрушение изученных слоистых материалов в условиях статического и динамического роста трещины происходит по композитному типу с образованием расслоений, а при циклическом нагружении – по типу монолитного материала с образованием плоского рельефа поверхности разрушения.



Благодарность

Работа выполнена при частичной поддержке проекта УрО РАН № 15-15-1-52 (программа «Арктика») в части изучения характеристик ударной вязкости и динамической трещиностойкости при комнатной и пониженной температурах, в рамках гранта РФФИ № 16-38-00723мол_а в части исследования циклической трещиностойкости слоистых композитов и в рамках выполнения Госзадания № 01201375904 в части изучения микроструктуры отдельных слоев композитов и строения межслойных границ.

Авторы выражают благодарность м.н.с. С. Н. Сергееву (ИПСМ РАН, г. Уфа) за помощь в проведении структурных исследований слоистых композитов.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

Литература

1. Chawla N., Chawla K. N. Metal matrix Composites. – 2nd ed. – New York : Springer Science+Business Media, 2013. – 370 pp. – DOI: <u>https://doi.org/10.1007/978-0-387-74365-3_6</u>

2. Производство металлических слоистых композиционных материалов / А. Г. Кобелев, В. И. Лысак, В. Н. Чернышев, А. А. Быков, В. П. Востриков. – Москва : Интермет Инжиниринг, 2002. – 496 с.

3. Smirnov S. V., Veretennikova I. A. Comparative Evaluation of Metal Damage on the Free Lateral Surface of Single-Layer and Three-Layer Strips under Rolling // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 4. – P. 6–15. – URL: <u>http://dream-journal.org/DREAM_Issue_4_2015_Smirnov_S.V. et al. 006_017.pdf</u>

4. Kolesnikov A. G., Plokhikh A. I. A study of special features of formation of submicroand nanosize structure in multilayer materials by the method of hot rolling // Metal Science and Heat Treatment. -2010. - Vol. 52, iss. 5-6. - P. 44-49. - DOI: 10.1007/s11041-010-9266-x

5. Трыков Ю. П., Гуревич Л. М., Шморгунов В. Г. Слоистые композиты на основе алюминия и его сплавов. – Москва : Металлургиздат, 2004. – 230 с.

6. Структура и механические свойства многослойного композита, сформированного сваркой взрывом тонколистовых сталей 12Х18Н10Т и Н18К9М5Т / В. С. Ложкин, Е. А. Ложкина, В. И. Мали, М. А. Есиков // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2014. – № 3 (64). – С. 28–36.

7. Металлические слоистые композиционные материалы, полученные сваркой взрывом: структура, свойства, особенности строения переходной зоны / Л. А. Мальцева, Д. С. Тюшляева, Т. В. Мальцева, М. В. Пастухов, Н. Н. Ложкин, Д. В. Инякин, Л. А. Маршук // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 4. – С. 19–26.

8. The fracture of mild steel laminates / J. D. Embury, N. J. Petch, A. E. Wraith, W. S. Wright // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1967. – Vol. 239. – P. 114–118. – DOI: https://doi.org/10.1007/BF02661950

9. Ботвина Р. Л. Разрушение. Кинетика, механизмы, общие закономерности / Ин-т металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН. – М. : Наука. – 2008. – 334 с.

10. Ландау Л. Д. К проблеме турбулентности // Докл. АН СССР. – 1944. – Т. 44. – № 8. – С. 339–342.

11. Cowan G. R., Bergmann O. R., Holtzman A. H. Mechanism of bond zone wave formation in explosion-clad metals. – 1971. – Vol. 2, no. 11. – P. 3145–3155. – DOI: <u>https://doi.org/</u>/10.1134/S0036029514100073

12. Дерибас А. А. Физика упрочнения и сварка взрывом. – 2-е изд., доп. и перераб. – Новосибирск : Наука, 1980. – 220 с.

13. Геометрические преобразования тонколистовых заготовок в процессе сварки взрывом многослойных пакетов / В. И. Мали, И. А. Батаев, А. А. Батаев, Д. В. Павлюкова, Е. А. Приходько, М. А. Есиков // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14, № 6. – С. 117–124.



14. Лысак В. И., Кузьмин С. В. Создание композиционных материалов сваркой взрывом // Вестник Южного научного центра. – 2013. – Т. 9. – С. 64–69.

15. Перкас М. Д. Высокопрочноые мартенситно-стареющие стали. – М. : Металлургия. – 1970. – 224 рр.

16. Gladkovsky S. V., Potapov A. I., Lepikhin S. V. Studying the deformation resistance of EP679 maraging steel // Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. – 2015. – Iss. 4. – P. 16–26. – URL: http://dream-journal.org/ /DREAM_Issue_4_2015_Gladkovskiy_S.V._et_al._018_028.pdf

17. Седых В. С., Соннов А. П., Шморгунов В. Г. Определение местной деформации при сварке взрывом // Известия вузов. Черная металлургия. – 1984. – № 11. – С. 136.

18. Мартин Дж. У. Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов / пер. с англ. – М. : Металлургия, 1983. – 167 с.



RESISTANCE-MEASUREMENT STUDIES OF THE PECULIARITIES OF THE STRUCTURAL STATE OF CHROMIUM-NICKEL-MOLYBDENUM AUSTENITIC REACTOR STEELS DOPED WITH TITANIUM AND PHOSPHORUS

V. L. Arbuzov, V. I. Bobrovskii^{*}, S. E. Danilov, V. V. Sagaradze

M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: <u>bobrovskii@imp.uran.ru</u> Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation Tel: +7 (343) 374 00 03

Understanding of the mechanisms of radiation-induced phenomena is of fundamental value both for design of new steels and for improvement of the properties of the existing ones. Along with the crystal structure and chemical composition of the matrix, doping admixtures and the material microstructure play important role in these phenomena. In this paper, the peculiarities of the microstructural state of chromium-nickel-molybdenum austenitic steels doped with titanium and phosphorus are studied by means of resistance measurements. The existence of the synergetic effects of simultaneous doping of steels with titanium and phosphorus has been confirmed. The effect of solid solution segregation as the annealing temperature reaches 700–800 K, accompanied by increasing electric resistivity, *and has* been found. The energies of the migration of interstitial atoms and of the dissociation of the "interstitial site – titanium atom" pair have been determined. The phenomena observed are in agreement with the results obtained for other austenitic steels.

Keywords: austenitic reactor steels, segregation, intermetallics, doping, electrical resistance.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.091-102

References

1. Zeman A., Kaiser R., Inozemtsev V., Beatty R.L. IAEA activities on coordinated research of structural materials for advanced reactor systems. *J. Nucl. Mater.*, 2012, vol. 428, pp. 3–5. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.06.024

2. Voyevodin V.N., Neklyudov I.M. Problems of radiation stability of structural materials for nuclear power industry. *Visnyk Kharkivskogo Universitetu, ser. fiz.*, 2006, vol. 746, no. 4, pp. 3–22. (In Russian).

3. Was G.S. Fundamentals of Radiation Materials Science. *Metals and Alloys*. New York, Springer Science+Business Media, 2007, 1002 p.

4. Voronin V.I., Arbuzov V.L., Bobrovskii V.I., Danilov S.E., Kozlov K.A., Proskurnina N.V., Sagaradze V.V. Peculiarities of radiation-induced processes in the Cr-Ni-Mo austenitic steels studied by neutron diffraction. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 5, pp. 80–89. Available at: URL: http://dream-journal.org/issues/2015-5/2015-5_46.html (accessed 20.11.2017).

5. Sagaradze V.V., Nalesnik V.M., Lapin S.S., Aliabev V.M. Precipitation hardening and radiation damageability of austenitic stainless steels. *J. Nucl. Mater.*, 1993, vol. 202, pp.137–144. DOI: 10.1016/0022-3115(93)90036-X

6. Okita T., Wolfer W.G., Garner F.A., Sekimura N. Effects of titanium additions to austenitic ternary alloys on microstructural evolution and void swelling. *Philosophical Magazine*, 2005, vol. 85, no. 18, pp. 2033–2048. DOI: 10.1080/14786430412331331871

7. Maziasz P.J. Formation and stability of radiation-induced phases in neutron irradiated austenitic and ferritic steels. *J. Nucl. Mater.*, 1989, vol. 169, pp. 95–115. DOI: 10.1016/0022-3115(89)90525-4

Arbuzov V.L. et al. / Resistance-measurement studies of the peculiarities of the structural state of chromium-nickel-molybdenum austenitic reactor steels doped with titanium and phosphorus http://dream-journal.org



8. Kurishita H., Muroga T., Watanabe H., Yoshida N., Kayano H., Hamilton M.L. Effect of FFTF irradiation on tensile properties of P- and Ti-modified model austenitic alloys with small amounts of boron. *J. Nucl. Mater.*, 1994, vol. 212, pp. 519–524. DOI: 10.1016/0022-3115(94)90115-5

9. Shibahara I., Akasaka N., Onose S., Okada H., Ukai S. Swellling of advanced austenitic stainless steels developed for the environment of heavy neutron exposure. *J. Nucl. Mater.*, 1994, vol. 212–215, pp. 487–491. DOI: 10.1016/0022-3115(94)90109-0

10. Brailsford A.D., Mansur L.K. The effect of precipitate-matrix interface sinks on the growth of voids in the matrix. *J. Nucl. Mater.*, 1981, vol. 104, pp. 1403–1408. DOI: 10.1016/0022-3115(82)90796-6 11. Garner F.A., Wolfer W.G. The effect of solute additions on void nucleation. *J. Nucl. Mater.*,

1981, vol. 102, pp. 143–150. DOI: 10.1016/0022-3115(81)90554-7

12. Watanabe H., Aoki A., Murakami H., Muroga T., Yoshida N. Effects of phosphorus on defect behavior, solute segregation and void swelling in electron irradiated Fe-Cr-Ni alloys. *J. Nucl. Mater.*, 1988, vol. 155–157, pp. 815–822. DOI: 10.1016/0022-3115(88)90422-9

13. Watanabe H., Muroga T., Yoshida N. The temperature dependent role of phosphorus and titanium in microstructural evolution of Fe-Cr-Ni alloys irradiated in FFTF. *J. Nucl. Mater.*, 1996, vol. 228, pp. 261–274. DOI: 10.1016/0022-3115(96)80004-3

14. Arbuzov V.L., Danilov S.E. Effect of titanium doping on accumulation and annealing of radiation defects in austenitic steel 16Cr15Ni3Mo(0-1)Ti at low temperature (80 K) electron irradiation. In: *IOP Conf., series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 110, pp. 0120331–0120335. DOI: 10.1088/1757-899X/110/1/012033

15. Danilov S.E., Arbuzov V.L., Kazantsev V.A. Radiation-induced separation of solid solution in Fe–Ni invar. *J. Nucl. Mater.*, 2011, vol. 414, pp. 200–204. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.03.013

16. Alyab'yev V.M., Vologin V.G., Dubinin S.F., Lapin S.S., Parkhomenko V.D., Sagaradze V.V. Neutron diffraction and electron microscopic investigation of decomposition and radiationinduced ageing of Cr-Ni-Ti austenitic alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 1990, vol. 70, no. 2, pp. 131–137.

17. Arbuzov V.L., Shalnov K.V., Danilov S.E., Davletshin A.E., Pecherkina N.L., Sagaradze V.V. Observation of segregation deposits in iron-nickel-titanium alloy using scanning tunneling microscopy. *Technical Physics Letters*, 1999, vol. 25, no. 2, pp. 134–135. DOI: 10.1134/1.1262377

18. Houdremont E. Handbuch der Sonderstahlkunde. Berlin-Gottingen-Heidelberg, Springer-Verlag, 1956, 1038 p.

19. Arbuzov V.L., Danilov S.E., Kazantsev V.A., Sagaradze V.V. Radiation-induced strengthening of Al- and Ti-modified Fe-Ni alloys during electron irradiation. *Physics of Metals and Metallography*, 2011, vol. 115, pp. 1017–1022. DOI: 10.1134/S0031918X14100032

20. Hironobu A., Kuramoto E. Recovery of electrical resistivity of high-purity iron irradiated with 30 M₃B electrons at 77 K. *J. Nucl. Mater.*, 2000, vol, 283–287, pp. 174–178. DOI: 10.1016/S0022-3115(00)00339-1



Подана в журнал: 21.11.2017 УДК 669.15–194.56:620.183.6:539.2:620.181 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.091-102

РЕЗИСТИВНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ХРОМ-НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫХ АУСТЕНИТНЫХ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ТИТАНОМ И ФОСФОРОМ

В. Л. Арбузов, В. И. Бобровский^{*}, С. Е. Данилов, В. В. Сагарадзе

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: <u>bobrovskii@imp.uran.ru</u> Адрес для переписки: 620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, Российская Федерация Тел.: 8(343)374–00–03

Понимание механизмов радиационно-индуцированных явлений имеет фундаментальное значение для разработки новых и улучшения свойств существующих реакторных сталей. В этих явлениях помимо кристаллической структуры и химического состава матрицы важнейшую роль играют легирующие примеси и микроструктурное состояние материалов. В работе средствами резистометрии изучены особенности микроструктурного состояния легированных титаном и фосфором хром-никель-молибденовых аустенитных сталей. Подтверждено существование синергических эффектов одновременного легирования стали титаном и фосфором. Выявлен эффект расслоения твердого раствора при повышении температуры отжига до 700–800 К, сопровождающегося ростом электросопротивления. Установлены энергии миграции собственных межузельных атомов, а также диссоциации комплексов собственное междоузлие – атом титана. Наблюдавшиеся эффекты согласуются с результатами, полученными для других аустенитных сталей.

Ключевые слова: аустенитные реакторные стали, расслоение, интерметаллиды, легирование, электросопротивление.

1. Введение

Разработка новых конструкционных материалов для ядерной техники, удовлетворяющих требованиям безопасности и экономической эффективности, представляет собой исключительно важную и серьезную проблему. Определение направлений поиска создания новых перспективных материалов и методов улучшения свойств уже известных, требует понимания фундаментальных механизмов идущих под облучением процессов, многие аспекты которых изучены совершенно недостаточно. Как следствие этого, исследование радиационных повреждений в реакторных сталях различного типа продолжает оставаться весьма актуальной мировой тематикой [1–4]. В настоящее время в качестве основных конструкционных материалов для реакторов на быстрых нейтронах и термоядерных реакторов используются различные типы сталей. Но наиболее употребительными в качестве материала для тепловыделяющих сборок остаются аустенитные стали, как в силу их высоких механических свойств, так и хорошей технологичности. Однако, хотя на сталях этого типа на быстрых реакторах достигнуты неплохие эксплуатационные показатели, в частности уровень выдерживаемых повреждающих доз поднят примерно до 100 сна (смещений на атом), для высокой конкурентоспособности этой отрасли энергетики в дальнейшем потребуются уровни не менее 150 сна. Соответственно в мире сохраняется высокий интерес к поиску дальнейших спо-



собов улучшения их свойств и поэтому объектом наших исследований выбраны аустенитные стали.

Основное препятствие в решении этой проблемы представляет склонность аустенитных сталей к вакансионному распуханию при высокодозовом облучении. Основные методы повышения радиационной стойкости лежат в области увеличения концентрации стоков точечных дефектов, в частности легирование различными химическими элементами, а также термомеханические обработки. Наши исследования нацелены на изучение эффектов, развивающихся при легировании таких материалов двумя примесями – титаном и фосфором.

Известно, что добавки (0,2-1,0) мас. % кремния или титана в аустенитные стали приводят к существенному снижению вакансионного распухания благодаря образованию дисперсных выделений γ' -фазы [5]–[7]. Однако также было установлено [6], что такое воздействие добавок титана хотя и ослабляет процесс зарождения пор, но зато сопровождается повышением скорости роста сформировавшихся пор и вообще существенно ослабляется при высоких температурах облучения.

Подтверждено, что добавка в аустенитные стали фосфора приводит к выделению в них фосфидов [8, 9], также способных играть роль прямых и косвенных стоков точечных дефектов. Однако по поводу механизма этого явления высказываются различные мнения [10–12]. По-видимому, влияние фосфора на сдерживание распухания обусловлено несколькими причинами и зависит не только от условий облучения, но и от наличия других добавок. В частности высказывалось предположение, что стабильность и эффективность фосфидов может быть повышена за счет добавления титана [13]. Подтверждение существования синергических эффектов двойного легирования является одной из основных задач нашего исследования.

Конкретной целью этих экспериментов было с помощью резистивных методов исследования отследить возможные тонкие изменения микроструктуры материала и особенности поведения радиационных дефектов в нем при описанном легировании, а также при термообработках.

2. Материал и методика

Объектом наших исследований выбраны аустенитные реакторные стали типа X16H15M3. Химический состав стали: Cr – 16 %; Ni – 15 %; Mo – 2,5 %; Si – 0,5 %; Mn – 0,38 %; C – 0,03 %; Fe – остальное; остаточный P – 0,005 %.

Образцы для исследований были выплавлены в вакуумной индукционной печи. Состав исследованных сплавов по титану и фосфору приведен в таблице.

Ti		—		0,6	1,0	1,0	1,0
Р	0,005	0,060	0,100	0,005	0,005	0,060	0,100

Составы исследованных сплавов (мас. %) по Ті и Р

Для электрофизических исследований образцы были прокатаны до толщины 150–200 мкм с последующей резкой на электроискровом станке. Полученные образцы были подвергнуты отжигу при температуре 1323 К в течение 30 мин с последующей закалкой в воду. Размеры зерна после обработки составляли 100–200 мкм, а плотность дислокаций около 10⁷ см⁻². Рентгеноструктурный и электронно-микроскопический анализ подтвердили однофазность полученных аустенитных сталей в закаленном состоянии. Часть закаленных образцов была подвергнута отжигам при различных температурах.

Облучение образцов нейтронами проводили в реакторе ИВВ-2М при 77–300 К в интервале флюенсов $(1,5-15)\cdot10^{18}$ см⁻². Облучение образцов электронами с энергией 5 МэВ проводилось на линейном ускорителе ЛУЭ 5 при температурах 80–290 К до флюенсов $(1-4)\cdot10^{18}$ см⁻².



Измерения остаточного электросопротивления (при 4,2 К) выполнялись с использованием стандартного четырехконтактного метода с чувствительностью на уровне 0,01 нОм см и точностью 0,02 % [14]. Измерение остаточного электросопротивления чувствительный, точный и экспрессный метод позволяющий отслеживать структурные изменения в металлах и сплавах, следить за изменениями в концентрациях точечных дефектов на уровне ррт. Однако этот метод является интегральным, и для правильной интерпретации полученных данных, необходимо знать какие процессы оказывают влияние на наблюдаемые изменения.

3. Результаты и обсуждение

Для проявления эффектов легирования материала в сочетании с термическими воздействиями образцы аустенитной стали с минимальным содержанием фосфора и концентрациями титана 0, 0,6 и 1,0 мас. % были подвергнуты гомогенезирующему отжигу при температуре 1323 К в течение 30 мин, с последующей закалкой в воду. Затем часть их была отожжена при 923 К в течение 5 ч для формирования γ' -фазы, присутствие которой в виде выделений размером 7–10 нм с концентрацией (4·6)·10¹⁶ см⁻³ было подтверждено с помощью электронной микроскопии и сканирующей туннельной микроскопии. Другая часть образцов была подвергнута отжигу при 773 К в течение 3 ч с целью формирования расслоения твердого раствора, как это наблюдалось в [15].

Прежде всего, было исследовано поведение остаточного электросопротивления образцов, взятых в изначальном закаленном состоянии, а затем подвергнутых серии последовательных изохронных отжигов. Относительное изменение остаточного электросопротивления в зависимости от температуры изохронного отжига (за базисный уровень принимали значения остаточного сопротивления закаленных образцов) представлено на рис. 1.



Рис. 1. Зависимость относительного изменения остаточного электросопротивления образцов, взятых в исходном закаленном состоянии, от температуры последующих изохронных отжигов

Независимо от содержания титана рост температуры отжига в интервале (700-800) К ведет к росту электросопротивления. Причем величина прироста относительно велика, что свидетельствует о структурных изменениях. При этом максимальный рост относительного Arbuzov V.L. et al. / Resistance-measurement studies of the peculiarities of the structural state of chromium-nickel-molybdenum austenitic reactor steels doped with titanium and phosphorus http://dream-journal.org

электросопротивления наблюдается в сплаве без титана при 800 К, следовательно данный процесс не связан с образованием интерметаллида Ni₃Ti при старении, что обычно приводит к уменьшению величины подобных пиков). Вероятно, данный эффект связан с атомным расслоением твердого раствора по никелю и хрому, который существенно сильнее влияет на электросопротивление, чем начальные этапы старения [16].

Дальнейшее повышение температуры изохронных отжигов приводит к падению электросопротивления. Наиболее ярко этот эффект проявляется для сплава с содержанием титана 1 %, где падение относительного сопротивления ниже исходной величины прямо указывает на уменьшение концентрации титана и никеля в твердом растворе в результате выделения Ni₃Ti. Тот факт, что максимум роста остаточного электросопротивления тем выше, чем ниже концентрация титана, свидетельствует о том, что легирование титаном оказывает подавляющее действие на этот процесс.

Старение образцов при 923 К приводит к выделению части титана в виде интерметаллидных частиц типа Ni₃Ti, что было подтверждено в наших предшествующих исследованиях титансодержащих Fe–Ni сплавов [17]. Исследования поведения остаточного сопротивления этих образцов показали такой же его рост в интервале температур отжига 700–800 К с последующим падением, причем с той же зависимостью от концентрации титана (рис. 1).

Как выяснилось, легирование фосфором оказывает существенное воздействие на наблюдаемые в этих сталях эффекты. Известно [18], что растворимость фосфора в аустенитных сплавах на основе железа гораздо меньше, чем растворимость фосфора в α -фазе железа, доходящей при 500 °C до 0,25 %. С учетом фазовой диаграммы железо-фосфор, можно ожидать в наших образцах наличия фосфидов Fe₃P и Fe₂P. Действительно, электронная микроскопия подтвердила наличие в наших легированных фосфором образцах малого количества дисперсных игольчатых частиц, которые вероятнее всего являются фосфидами железа. При нейтронографической аттестации образцов аустенитной стали состава X16H15M3T1 с добавками фосфора (0,005; 0,06; 0,1) мас. %. набор рефлексов на всех нейтронограммах соответствовал аустенитной ГЦК-решетке. Дополнительных рефлексов интенсивностью более 0,2 % от интенсивности основных рефлексов обнаружено не было (рис. 2).



Рис. 2. Микроструктура сплава X16H15M3 с 0,06 мас. % фосфора после закалки от 1373 К (выдержка 20 мин) и старения при 673 К (выдержка 24 ч). Наблюдаются игольчатые выделения фосфидов

На рис. 3 представлены кривые относительного изменения относительного остаточного электросопротивления в зависимости от температуры изохронного отжига образцов стали X16H15M3 и X16H15M3T1, дополнительно легированных 0,06 и 0,1 мас. % фосфора, взятых, как и образцы на рис. 1, изначально в закаленном состоянии.





Рис. 3. Зависимость относительного изменения остаточного электросопротивления образцов стали X16H15M3 с различным легированием по титану и фосфору, взятых в исходном закаленном состоянии, от температуры последовательных изохронных отжигов

На обоих рис. 1 и 3 наблюдаются те же процессы роста остаточного электросопротивления после отжигов при 700–800 К и его снижения при температурах 850–950 К.

Обратим внимание, что рост относительного электросопротивления в интервале (700–800) К и его снижение в интервале (850–950) К наблюдается как на сталях, легированных титаном, так и на сталях без титана, причем присутствие титана, как и на рис. 1, ослабляет этот процесс. Такие же изменения сопротивления при повышении температуры и подавление процесса в случае легирования титаном наблюдались в процессе расслоения твердого раствора в инварных ГЦК сплавах типа Fe–Ni. Отметим, что в сплаве Fe–Ni–Ti, присутствие 5 % титана полностью подавляет процесс расслоения [19]. Это дает основания считать, что наблюдаемые в нашем случае изменения электросопротивления при (700–800) К также связаны с процессами расслоения твердого раствора. Повышение температуры отжига выше 800 К в наших образцах приводит к гомогенизации твердого раствора и понижению остаточного электросопротивления в соответствии с изменениями равновесного состояния твердого раствора. Легирование титаном подавляет процесс расслоения твердого раствора.

Отметим, что без легирования титаном пока содержание фосфора остается низким 0,06 мас. %, электросопротивление образцов стали без легирования титаном показывает то же поведение, что и практически бесфосфорная сталь, демонстрируя столь же высокий максимум роста (выше 1 %), при этом легирование стали всего лишь 0,1 % фосфора подавляет этот рост уже до 0,6 %. В то же время в случае сплава, легированного 1 % титана, влияние добавки к нему 0,1 % фосфора вообще не выявляется, что подтверждает наличие синергических эффектов при одновременном легировании аустенитных сталей титаном и фосфором.

Наиболее важным для нас вопросом является выяснение механизма воздействия легирования этих сталей на протекание в них радиационно-индуцированных процессов. На данном этапе наши радиационные исследования пока ограничились только образцами, легированными титаном. Весьма удобным методом изучения поведения радиационно-индуцированных точечных дефектов является низкотемпературное облучение материалов электронами, сопровождаемое серией последующих изохронных отжигов, в процессе которых температура материала пробегает ряд значений от температуры облучения до максимальной температуры. С помощью такой методики удается разделять по шкале энергий сложные радиационно-индуцированные процессы, которые при других условиях облучения и отжига протекают единовременно и, следовательно, трудноразличимы.

Arbuzov V.L. et al. / Resistance-measurement studies of the peculiarities of the structural state of chromium-nickel-molybdenum austenitic reactor steels doped with titanium and phosphorus http://dream-journal.org Вакансионные дефекты (вакансии и вакансионные кластеры – ВК) играют большую роль в радиационно-индуцированных структурно-фазовых превращениях. При бескаскадном электронном облучении ВК образуются в процессе свободной миграции вакансий и их взаимодействия между собой. При каскадном нейтронном облучении они образуются непосредственно в каскадах смещений, причем их образование осложняется перекрытием каскадов. При повышении температуры после облучения, диссоциация ВК превращает их в источник свободно мигрирующих вакансий. Каскады атомных смещений усложняют картину радиационных повреждений в связи с тем, что ВК являются эффективными стоками точечных дефектов и влияют на диффузионную длину свободной миграции дефектов. Сравнение воздействия каскадного нейтронного облучения и бескаскадного электронного облучения весьма полезно для выявления роли свободно мигрирующих радиационных дефектов и каскадов атомных смещений.

В ходе исследований было установлено, что накопление радиационных дефектов при облучении электронами около 80 К ведет к линейному росту электросопротивления с дозой облучения, что соответствует росту концентрации сохраненных точечных дефектов. При этом выяснилось, что в исследуемых сплавах имеет место миграция собственных межузельных атомов с энергией активации 0,36 эВ к стокам и формирование комплексов *собственное междоузлие – атом титана*, проявляющиеся в температурном интервале (110–120) К. Диссоциация этих комплексов происходит около 170 К. Энергия связи комплексов – 0,19 эВ.

Миграция вакансий возникает при (220–240) К с активационной энергией (0,65– 0,70) эВ. Это ведет к формированию вакансионных кластеров (ВК) и комплексов вакансия – атом титана. Диссоциация этих комплексов и вакансионных кластеров начинается в районе комнатной температуры и проявляется до 700 К. Это ведет к радиационноиндуцированному расслоению твердого раствора, происходящему при пострадиационном изохронном отжиге.

Облучение образцов нейтронами проводили в реакторе ИВВ-2М при 77 К в интервале флюенсов $(1,5-15)\cdot10^{18}$ см⁻². Наблюдавшийся при этом прирост относительного остаточного электросопротивления был существенно больше, чем при электронном облучении. Дозовые зависимости также претерпели качественные изменения и [27]. Отметим, что при дозах выше $1,5 \, 10^{18}$ см⁻² происходит выход дозовых зависимостей на квазистационарный режим, что, вероятно, связано с ограничением роста концентрации радиационных дефектов при перекрытии каскадов атомных смещений.

На рис. 4 представлены зависимости изменений остаточного электросопротивления от температуры изохронного отжига образцов с 1 % Ті, облученных нейтронами и электронами. В нижней части рис. 4 дифференцированные зависимости. Из графиков видно, что в отличие от электронного облучения, где наблюдались пики отжига при 110 К и 220 К, при нейтронном облучении в диапазоне (80–250) К наблюдается более размытая структура с центром в районе 170 К, что связано с каскадным характером облучения, при котором имеется широкий набор расстояний между собственными межузельными атомами и вакансиями.

Отметим, что в работе [20] было показано, что при облучении чистого железа при 77 К прирост электросопротивления линейно зависит от флюенса облучения как для каскадоообразующих облучений, так и для бескаскадного облучения, что означает, что прирост электросопротивления не зависит от того, распределены ли радиационные дефекты по объему образца гомогенно, или они находятся в областях с повышенной концентрацией вакансий в каскадах атомных смещений. Это дает нам основание полагать, что наблюдаемый нами прирост относительного электросопротивления отражает концентрацию радиационных дефектов, даже в случае перекрытия каскадов.





Рис. 4. Изменения остаточного электросопротивления при изохронном отжиге, нормированные на прирост остаточного электросопротивления после облучения при 80 К в стали 16Cr–15Ni–3Mo–1Ti: е – облучение электронами, флюенс 4·10¹⁸ см⁻²; п – облучение нейтронами, флюенсы (1,5; 7,0; 15,0)·10¹⁸ см⁻²

Пик отжига в районе 300 К характерен для обоих типов облучения. По-видимому, он связан с миграцией вакансий, образующихся при диссоциации наиболее мелких ВК, что дает возможность оценить энергию их диссоциации в (1,0–1,1) эВ. Более сложные (крупные) ВК, образующиеся при миграции вакансий и ВК, образовавшиеся в каскадах атомных смещений, диссоциируют примерно при одной температуре – около 480 К, несмотря на то, что размеры (кратность) этих кластеров существенно различаются. Оценки энергии диссоциации вакансии вакансии вакансия сионных кластеров дают (1,4–1,5) эВ.

Отметим, что в работе [20] было показано, что при облучении чистого железа при 77 К прирост электросопротивления линейно зависит от флюенса облучения как для каскадоообразующих облучений, так и для бескаскадного облучения, что означает, что прирост электросопротивления не зависит от того, распределены ли радиационные дефекты по объему образца гомогенно, или они находятся в областях с повышенной концентрацией вакансий в каскадах атомных смещений. Это дает нам основание полагать, что наблюдаемый нами прирост относительного электросопротивления отражает концентрацию радиационных дефектов даже в случае перекрытия каскадов.

На рис. 5 представлены зависимости прироста электросопротивления образцов стали X16H15M3, легированной 1 мас. % титана при нейтронном и электронном облучениях при 77 К и отожженных после облучения при температурах 211 и 293 К в зависимости от накопленной дозы облучения, выраженной в количестве смещений на атом (сна, dpa).



Рис. 5. Зависимость прироста относительного остаточного электросопротивления от величины повреждающей дозы *D*

Очевидно, что в диапазоне достигнутых доз результаты и электронного, и нейтронного облучений укладываются на общие зависимости. Отметим, что при дозе нейтронного облучения, большей $7 \cdot 10^{-3}$ сна, начинается перекрытие каскадов смещения, в связи с чем зависимости прироста электросопротивления от дозы приближаются к квазистационарному уровню, т. е. накопление радиационных дефектов практически прекращается. Отжиг радиационных дефектов при среднем одинаково до перекрытия каскадов и после перекрытия каскадов.

4. Заключение

В результате резистивных исследований аустенитных реакторных сталей типа X16H15M3, легированных титаном и фосфором, получена информация об их микроструктуре, свойствах и радиационном поведении, обусловленном генерируемыми под облучением вакансиями, вакансионными кластерами и междоузлиями и их взаимодействиями с выделениями, созданными при легировании сталей. Подтверждено существование синергических эффектов одновременного легирования стали титаном и фосфором. Выявлен эффект расслоения твердого раствора при повышении температуры отжига до 700-800 К, сопровождающегося ростом электросопротивления. Это расслоение заметно подавляется при легировании титаном на уровне 1 мас. % или фосфором на уровне 0,1 мас. %. При дальнейшем повышении температуры отжига при 800-900 К происходит гомогенизация твердого раствора с уменьшением электросопротивления. В нержавеющих сталях типа X16H15M3 с различным содержанием титана (0-1,0) % расслоение твердого раствора без облучения заметно в районе 700 К. Облучение приводит к расслоению в районе температур 300-400 К за счет миграции вакансий, освобождающихся при диссоциации вакансионных кластеров. Этот процесс подавляется при увеличении концентрации титана, приводящего также к образованию частиц у'-фазы при отжигах выше 800 К. Установлены энергии миграции собственных межузельных атомов, а также диссоциации комплексов собственное междоузлие – атом титана.



Благодарность

Работа выполнена с использованием УНУ «НМК ИФМ» при поддержке УрО РАН (проект № 15-17-2-3).

Литература

1. IAEA activities on coordinated research of structural materials for advanced reactor systems / A. Zeman, R. Kaiser, V. Inozemtsev, R. L. Beatty // J. Nucl. Mater. – 2012. – Vol. 428. – P. 3–5. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.06.024

2. Воеводин В. Н., Неклюдов И. М. Проблемы радиационной стойкости конструкционных материалов ядерной энергетики // Вісник Харькивського университету. Сер. Физ. – 2006. – Т. 746, вып. 4. – С. 3–22.

3. Was G. S. Fundamentals of Radiation Materials Science. Metals and Alloys. – New-York : Springer Science+Business Media, 2007. – 1002 p.

4. Peculiarities of radiation-induced processes in the Cr-Ni-Mo austenitic steels studied by neutron diffraction / V. I. Voronin, V. L. Arbuzov, V. I. Bobrovskii, S. E. Danilov, K. A. Kozlov, N. V. Proskurnina, V. V. Sagaradze // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 5. – C. 80–89. – URL: http://dream-journal.org/issues/2015-5/2015-5_46.html (accessed 20.11.2017).

5. Precipitation hardening and radiation damageability of austenitic stainless steels / V. V. Sagaradze, V. M. Nalesnik, S. S. Lapin, V. M. Aliabev // J. Nucl. Mater. – 1993. – Vol. 202. – P.137–144. – DOI: 10.1016/0022-3115(93)90036-X

6. Effects of titanium additions to austenitic ternary alloys on microstructural evolution and void swelling / T. Okita, W. G. Wolfer, F. A. Garner, N. Sekimura // Philosophical Magazine. – 2005. – Vol. 85, no. 18. – P. 2033–2048. – DOI: 10.1080/14786430412331331871

7. Maziasz P. J. Formation and stability of radiation-induced phases in neutron irradiated austenitic and ferritic steels // J. Nucl. Mater. – 1989. – Vol. 169. – P. 95–115. – DOI: 10.1016/0022-3115(89)90525-4

8. Effect of FFTF irradiation on tensile properties of P- and Ti-modified model austenitic alloys with small amounts of boron / H. Kurishita, T. Muroga, H. Watanabe, N. Yoshida, H. Kayano, M. L. Hamilton // J. Nucl. Mater. – 1994. – Vol. 212. – P. 519–524. – DOI: 10.1016/0022-3115(94)90115-5

9. Swellling of advanced austenitic stainless steels developed for the environment of heavy neutron exposure / I. Shibahara, N. Akasaka, S. Onose, H. Okada, S. Ukai // J. Nucl. Mater. – 1994. – Vol. 212–215. – P. 487–491. – DOI: 10.1016/0022-3115(94)90109-0

10. Brailsford A. D., Mansur L. K. The effect of precipitate-matrix interface sinks on the growth of voids in the matrix // J. Nucl. Mater. – 1981. – Vol. 104. – P. 1403–1408. – DOI: 10.1016/0022-3115(82)90796-6

11. Garner F. A., Wolfer W. G. The effect of solute additions on void nucleation // J. Nucl. Mater. – 1981. – Vol. 102. – P. 143–150. – DOI: 10.1016/0022-3115(81)90554-7

12. Effects of phosphorus on defect behavior, solute segregation and void swelling in electron irradiated Fe-Cr-Ni alloys / H. Watanabe, A. Aoki, H. Murakami, T. Muroga, N. Yoshida // J. Nucl. Mater. – 1988. – Vol. 155–157. – P. 815–822. – DOI: 10.1016/0022-3115(88)90422-9

13. Watanabe H., Muroga T., Yoshida N. The temperature dependent role of phosphorus and titanium in microstructural evolution of Fe-Cr-Ni alloys irradiated in FFTF // J. Nucl. Mater. – 1996. – Vol. 228. – P. 261–274. – DOI: 10.1016/0022-3115(96)80004-3

14. Arbuzov V. L., Danilov S. E. Effect of titanium doping on accumulation and annealing of radiation defects in austenitic steel 16Cr15Ni3Mo(0-1)Ti at low temperature (80 K) electron irradiation // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110. – P. 0120331–0120335. – DOI: 10.1088/1757-899X/110/1/012033

Arbuzov V.L. et al. / Resistance-measurement studies of the peculiarities of the structural state of chromium-nickel-molybdenum austenitic reactor steels doped with titanium and phosphorus http://dream-journal.org



 Danilov S. E., Arbuzov V. L., Kazantsev V. A. Radiation-induced separation of solid solution in Fe–Ni invar // J. Nucl. Mater. – 2011. – Vol. 414. – P. 200–204. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.03.013
Neutron diffraction and electron microscopic investigation of decomposition and radiationinduced ageing of Cr-Ni-Ti austenitic alloys / V. M. Alyab'yev, V. G. Vologin, S. F. Dubinin, S. S. Lapin, V. D. Parkhomenko, V. V. Sagaradze // Physics of Metals and Metallography. – 1990. – Vol. 70. – No. 2. – P. 131–137.

17. Observation of segregation deposits in iron-nickel-titanium alloy using scanning tunneling microscopy / V. L. Arbuzov, K. V. Shalnov, S. E. Danilov, A. E. Davletshin, N. L. Pecherkina, V. V. Sagaradze // Technical Physics Letters. – 1999. – Vol. 25. – No. 2. – P. 134–135. – DOI: 10.1134/1.1262377

18. Houdremont E. Handbuch der Sonderstahlkunde. – Berlin-Gottingen-Heidelberg : Springer-Verlag, 1956. – 1038 p.

19. Radiation-induced strengthening of Al- and Ti-modified Fe-Ni alloys during electron irradiation / V. L. Arbuzov, S. E. Danilov, V. A. Kazantsev, V. V. Sagaradze // Physics of Metals and Metallography. – 2011. – Vol. 115. – P. 1017–1022. – DOI: 10.1134/S0031918X14100032

20. Hironobu A., Kuramoto E. Recovery of electrical resistivity of high-purity iron irradiated with 30 M₃B electrons at 77 K // J. Nucl. Mater. – 2000. – Vol. 283–287. – P. 174–178. – DOI: 10.1016/S0022-3115(00)00339-1



ESTIMATING THE EFFECT OF FILLERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY GLUE COATINGS BY MICROINDENTATION

S. V. Smirnov¹, I. A. Veretennikova¹, E. O. Smirnova^{1*}, A. V. Pestov²

 ¹Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya St., 620049, Ekaterinburg, Russian Federation
²I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 22 S. Kovalevskoy St., 620137, Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: <u>evgeniya@imach.uran.ru</u> Address for correspondence: ul. Komsomolskaya 34, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation Tel.:+7 (343)375 35 96; fax: +7 (343)374 53 30

Epoxy glue coatings based on the ED-20 epoxy-diane resin, filled with nanosized TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ and ZnO oxides and applied on an aluminum-magnesium alloy base, are studied by instrumented indentation. Hardness, reduced normal modulus of elasticity and creep are chosen as characterizing parameters. The obtained characteristics are compared with the corresponding values for unmodified glue. It is demonstrated that modification of epoxy glue increases the hardness and reduced the normal modulus of the coating if compared to unfilled glue; however, the degree of increase for each additive is different. In the range of the loading time from 1 to 40 s, at a load of 1 N, all the samples show viscous properties, which are expressed in decreased hardness and lower speed of load application. The magnitude of the reduced normal modulus does not manifest itself as a function of the loading rate. A further increase in the loading time has an insignificant effect on the hardness value for all the samples. The introduction of the TiO₂, SiO₂ and Al₂O₃ modifiers does not cause any quantitative change in the creep behavior as compared with the unmodified glue, the creep of these coatings being largely due to the polymer base. In turn, the addition of zinc oxide increases the tendency of the glue to creep, and this is probably due to the plasticizing effect of zinc alkoxides formed on the surface.

Keywords: epoxy-diane resin, modifiers, oxides, creep, microindentation

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.103-111

References

1. Nielsen L. *Mekhanicheskie Svoystva Polimerov i Polimernykh Pokrytiy* [Mechanical Properties of Polymers and Composites]. M., Khimiya, 1978, 321 p. (In Russian).

2. Petrova A.P., Dementieva L.A., Lukina N.F., Anikhovskaya L.I. Film structural adhesives. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2014, no. 10, pp. 7–12. (In Russian).

3. Dementieva L.A., Bocharova L.I., Lukina N.F., Petrov A.P. Multifunctional epoxy adhesives for aircraft equipment. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2006, no. 7, pp. 18–20. (In Russian).

4. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Prog Polym Sci.*, 2002, no. 28, pp. 83–114.

5. Rahman A., Ali I., Al Zahrani S., Eleithy R.H. A review of the applications of nanocarbon polymer composites. *NANO Brief Rep. Rev.*, 2011, no. 6, pp. 185–203.

6. Deesy Pinto, Luís Bernardo, Ana Amaro, Sérgio Lopes. Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement. *Construction and Building Materials*, 2015, no. 95, pp. 506–524.

7. Allahverdi Ali, Ehsani Morteza, Janpour Hadi, Ahmadi Shervin. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, 2012, no. 75, pp. 543–548.

8. Wichmann M., Cascione M., Fiedler B., Quaresimin M., Schulte K. Influence of surface treatment on mechanical behaviour of fumed silica/epoxy resin nanocomposites. *Compos. Interfaces*, 2006, vol. 8, no. 13, pp. 699–715.

Smirnov S.V. et al. / Estimation of the effect of fillers on the mechanical properties of epoxy glue coatings, determined by microindentation



9. Chen Q., Chasiotis I., Chen C., Roy A. Nanoscale and effective mechanical behavior and fracture of silica nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, no. 68, pp. 3137–3144.

10. Kablov E.N., Chursova L.V., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Rubtsova E.V., Petrova A.P. The study of epoxy-polysulfone systems as a base of high-strength adhesives for aircraft applications. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 3, pp. 7–12. (In Russian).

11. Nurullaev E.M., Ermilov A.S., Darovskikh A.V. Rheological and mechanical properties of polymer composite materials filled with dispersed particles. *Vestnik PNIPU. Aerokosmicheskaya Tekhnika*, 2013, no. 34, pp. 124–140. (In Russian).

12. Rubtsova E.V., Sharova, I.A., Petrova A.P. VK-36T high-strength film glue based on an epoxy-polysulfone system. *News of Material Science and Technology*, 2016, no. 6 (24), pp. 60–68. (In Russian).

13. Starkova O., Buschhorn S.T., Mannov E., Schulte K., Aniskevich A. Creep and recovery of epoxy/MWCNT nanocomposites. *Composites: Part A*, 2012, no, 43, pp. 1212–1218. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.03.015

14. Jia Yu, Peng Ke, Gong Xing-long, Zhang Zhong. Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites. *International Journal of Plasticity*, 2011, no. 27, pp. 1239–1251. DOI: 10.1155/2013/209529

15. Petrov A.P., Lukin N.F., Sharova I.A. Assessment of the strength of variously affected adhesive joints made with epoxy adhesives. In: *Vse Materialy. Entsiklopedicheskiy Spravochnik* [All metals. Encyclopaedic Handbook]. 2013, no. 8, pp. 28–34. (In Russian).

16. Aboubakr Sherif H., Kandil Usama F., Reda Taha Mahmoud. Creep of epoxy-clay nanocomposite adhesive at the FRPinterface: A multi-scale investigation. *International Journal of Adhesion&Adhesives*, 2014, no. 54, pp. 1–12. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2014.04.003

17. Díez-Pascual Ana M., Gómez-Fatou Marián A., Ania Fernando, Flores Araceli Nanoindentation in polymer nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 2015, no. 67, pp. 1–94. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002

18. Oliveira G.L., Costa C.A., Teixeira S.C. S., Costa M.F. The use of nano- and microinstrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). *Polymer Testing*, 2014, no. 34, pp. 10–16. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.12.006

19. Suvorov A.L., Dultseva L.D., Ovchinnikov G.I., Khrustaleva E.A. Ostanina N.Yu., Abramov V.I. Preparation and properties of polymers derived from epoxy resins and oligochelatotitanophenylenesiloxanes. *Journal of applied chemistry*, 2003, vol. 76, no. 11, pp. 1895–1900. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000018697.76047.67 20

20. GOST R 8.748-2011 (ISO 14577-1:2002) State system for ensuring the uniformity of measurements. Metals and alloys. Hardness and other characteristics of materials at instrumental indentation test. Part 1. Test method. Intr. 2013-05-01. Moscow, Standartinform Publ., 2013, 28 p. (In Russian).

21. Oliver W.C., Phar G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, 1992, vol. 7, no 6, pp. 1554–1583.

22. Peerapan Dittanet, Raymond A. Pearson Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy. *Polymer*, 2012, no. 53, pp. 1890–1905. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.02.052

23. Allahverdi Ali, Ehsani Morteza, Janpour Hadi, Ahmadi Shervin. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, 2012, no. 75, pp. 543–548. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.05.013

24. Lipatov Yu.S. *Fiziko-Khimicheskie Osnovy Napolneniya Polimerov* [Physical and Chemical Bases for Polymer Filling]. Moscow, Khimiya Publ., 1991, 257 p. (In Russian).

25. Remias R., Kukovecz A., Daranyi M., Kozma G., Varga S., Konya Z., Kiricsi I. Synthesis of Zinc Glycerolate Microstacks from a ZnO Nanorod Sacrificial Template. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, no. 24, pp. 3622–3627. DOI: 10.1002/ejic.200900308

Подана в журнал: 29.11.2017 УДК 620.178.152.341.4 : 620.178.156 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.103-111

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО КЛЕЕВОГО ПОКРЫТИЯ, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО МИКРОИНДЕНТИРОВАНИЯ

С. В. Смирнов¹, И. А. Веретенникова¹, Е. О. Смирнова^{1*}, А. В. Пестов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Российская Федерация ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: <u>evgeniya@imach.uran.ru</u> Адрес для переписки: 620049, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34, Российская Федерация Тел.: (343)375–35–96; факс: (343) 374–53–30

Методом инструментального индентирования исследованы клеевые покрытия на основе эпоксидно-диановой смолы марки ЭД-20, наполненные наноразмерными оксидами TiO₂, SiO₂, ZnO, Al₂O₃, В качестве основы для покрытий использовали алюминий-магниевый сплав. Характеризующими параметрами были выбраны твердость, приведенный нормальный модуль упругости и ползучесть. Полученные характеристики сравнивали с соответствующими значениями для ненаполненного клея. Было показано, что модифицирование эпоксидного клея увеличивает значения твердости и контактного нормального модуля упругости покрытия по сравнению с ненаполненным клеем, однако степень увеличения для каждой добавки различна. В диапазоне времени нагружения от 1 до 40 с до нагрузки 1 Н все образцы проявляют вязкие свойства, выражающиеся в уменьшении твердости при уменьшении скорости приложения нагрузки. Величина контактного нормального модуля упругости зависимости от скорости нагружения не проявляет. Дальнейшее увеличение времени нагружения оказывает незначительное влияние на величину твердости для всех образцов. Введение модификаторов TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 не вызывает количественного изменения зависимости ползучести от времени выдержки по сравнению с ненаполненным клеем, ползучесть этих покрытий в большей степени обусловлена полимерной основой. В свою очередь, добавление оксида цинка увеличивает склонность клея ЭТП-2 к ползучести, что, вероятно, обусловлено пластифицирующим действием формирующихся на поверхности частиц алкоксидов цинка.

Ключевые слова: эпоксидно-диановая смола, модификаторы, оксиды, ползучесть, микроиндентирование.

1. Введение

Сфера применения эпоксидной смолы достаточно широка и включает судостроение, авиастроение, отрасли промышленного производства и др. Постоянное развитие технологий способствует расширению этого списка и возможностей применения данного материала. Эпоксидная смола никогда не используется в чистом виде. С точки зрения химического строения она представляет собой синтетическое олигомерное соединение, которое приобретает технологические свойства только после смешивания с различными отвердителями, способствующие окончанию реакций полимеризации, и наполнителями, определяющими технические и эксплуатационные характеристики [1].

Одним из направлений применения эпоксидной смолы является использование ее в виде клея. Эпоксидный клей является универсальным составом для склеивания материалов с непористой поверхностью (алюминия, фаянса, керамики, твердых пород древесины и др.),

Smirnov S.V. et al. / Estimation of the effect of fillers on the mechanical properties of epoxy glue coatings, determined by microindentation



обеспечивает высокий уровень адгезии и прочности образуемого соединения, широко применяется в различных отраслях промышленности [2, 3]. Применение наполнителей способствует улучшению тепловых, механических, реологических, электрических и оптических свойств эпоксидного клея [4, 5]. В качестве наполнителей могут использоваться частицы диоксида титана (TiO₂), оксида алюминия (Al₂O₃), кварца (SiO₂), углеродные нанотрубки (CNTs) и др. [6-9]. Традиционно, такие элементы вводятся в полимерную матрицу в виде волокон или частиц. При этом конечные свойства клея зависят от нескольких факторов: типа и массовой концентрации введенной добавки, размера и распределения наполнителя в полимерной матрице, природы взаимосвязи между материалом матрицы и наполнителем [8, 9]. С практической точки зрения наибольший интерес представляет эпоксидный клей, обладающий однородной структурой, прочностью и пластичностью [10–12].

Для оценки эффективности использования эпоксидных клеев необходимо знать механические свойства получаемой смеси. В частности, для создания прочного цельного покрытия с высокой твердостью, но невосприимчивого к механическим воздействиям, необходимо повышать модуль упругости. Традиционно теоретические исследования прочностных и упругих свойств полимерных материалов при их модифицировании проводятся с использованием методов механики сплошных сред, позволяющих описывать как поведение микрообъемов, так и элементов конструкций. Экспериментальные свойства модифицированных полимеров определяются на образцах, подвергаемых стандартным испытаниям на растяжение, сжатие, изгиб [13–16]. Однако подобные испытания технически сложно применить для определения механических свойств тонких покрытий, особенно при определении локальных свойств. В связи с совершенствованием испытательного оборудования в последние годы ведутся активные исследования по применению микро- и наноиндентирования [16-18], атомно-силовой микроскопии для определения механических свойств тонких органических покрытий. Цель настоящей работы – исследование влияния наноразмерных оксидов TiO₂, SiO₂, ZnO, Al₂O₃ – модификаторов эпоксидного клея на основе эпоксидной смолы ЭД-20 на микротвердость, ползучесть и модуль упругости получаемого покрытия.

2. Материал и оборудование

В работе использовали эпоксидно-диановую смолу марки ЭД-20 производства ФКП «Завод им. Я. М. Свердлова» (г. Дзержинск) с эпоксидным числом 21,1 % и эпоксидный клей ЭТП-2 [19]. В качестве модификаторов использовали коммерческие оксид титана(IV) (чистота 99,5 %, средний размер частиц 21 нм), оксид кремния (IV) (чистота 99,5%, средний размер частиц 10-20 нм), оксид цинка(II) (чистота 99,5 %, размер частиц <100 нм), оксид алюминия (чистота 99,5 %, размер частиц <50 нм) производства Sigma-Aldrich.

Для получения композиций готовили раствор клея ЭТП-2 в тетрагидрофуране (ТГФ), в котором диспергировали оксиды с использованием шаровой мельницы с содержанием 10 мас %. Отверждение полученных таким образом клеев проводили в ранее разработанном режиме [19]. В качестве основы для покрытия применялись пластины алюминий-магниевого сплава АМг6. Средняя толщина покрытия составляла для образца с немодифицированным клеем 378 мкм, для образца, наполненного TiO₂ - 80 мкм, ZnO - 328 мкм, SiO₂ - 160 мкм, Al₂O₃ – 214 мкм.

Эксперименты по инструментальному индентированию [20] были проведены на современном комплексе NanoTriboindentor TI 950. Комплекс позволяет осуществлять испытания в диапазоне нагрузок от 30 нН до10 Н, оснащен оптической системой – цветной ССО камерой для идентификации структур перед тестированием и визуализацией в режиме атомно-силовой микроскопии (SPM визуализация). Индентирование проводили с использованием трехгранной пирамиды Берковича. Первичную обработку результатов испытаний осуществляли с помощью программного обеспечения прибора, где приведенный модуль упругости и твердость определяются по методике Оливера – Фарра [21].



В качестве характеризующего параметра была выбрана твердость *H*, определяемая как отношение приложенной в данный момент нагрузки *P_{max}* к контактной площади *A*:

$$H = \frac{P_{max}}{A}.$$

Величину контактной площади рассчитываем по контактной глубине *h_c* невосстановленного отпечатка:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S},$$

где $S = \frac{dP}{dh}$ контактная жесткость на начальном участке ветви разгрузки диаграммы индентирования; ε – коэффициент, зависящий от геометрии индентора, для индентора Берковича $\varepsilon = 0,75$.

Приведенный нормальный модуль упругости *E_r* рассчитываем по формуле:

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad .$$

Нормальный модуль упругости материала образца Esample определяем из соотношения

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - v^2}{E_{sample}} + \frac{1 - v^2}{E_{indenter}}$$

где *E*_{indenter} =1140 ГПа; *v*_{indenter} =0,07 – нормальный модуль упругости и коэффициент Пуассона для материала алмазного индентора.

В качестве характеристики ползучести материала покрытия при заданном времени выдержки и величине постоянной испытательной нагрузки использовали значение относительного изменения глубины индентирования [20]:

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} 100\%,$$

где h_1 - глубина индентирования при достижении испытательной нагрузки, поддерживаемой постоянной с момента t_1 ; мм; h_2 – глубина индентирования после выдержки под нагрузкой к моменту времени t_2 , мм (рис. 1 б).

3. Экспериментальные исследования и их результаты

Индентирование проводили на поверхности покрытия, не подвергнутой механическим воздействиям, что обеспечило отсутствие влияния дополнительной обработки на полученные результаты. Испытания осуществляли при температуре 22±2 °C.





Рис. 1. Режимы нагружения: а – треугольный; б – трапецеидальный

При индентировании использовали два режима нагружения – треугольный и трапецеидальный (рис. 1 *a*, δ). При треугольном режиме нагружения (рис. 1 *a*) происходит линейный рост нагрузки и разгрузки с заданным постоянным временем. Трапецеидальный режим нагружения (рис. 1 δ) характеризуется различным временем выдержки t_{β} под нагрузкой в сочетании с постоянным временем нагрузки t_{μ} и разгрузки t_{p} .

В первой серии экспериментов исследовали влияние продолжительности цикла нагружения на твердость и нормальный модуль упругости. Испытания проводили с использованием режима нагружения, приведенного на рис. 1 *а*. Максимальная нагрузка при всех испытаниях составляла 1 *H*, время нагружения – 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 60 с. Для каждого времени нагружения было выполнено по 5 испытаний, результаты которых усреднялись. На рис. 2 приведены усредненные значения твердости *H* (рис. 2 *a*) и нормального модуля упругости (рис. 2 *б*), определяемого методом инструментального индентирования, в зависимости от времени нагрузки t_H для образцов с различными наполнителями.



Рис. 2. Изменение значений твердости *H*(*a*) и контактного модуля нормальной упругости (*б*) в зависимости от времени нагружения до максимальной нагрузки 1 H для образцов эпоксидного покрытия на основе клея ЭТП-2 с различными модифицирующими наполнителями: *1* – без наполнителя; 2 – ZnO; 3 – Al₂O₃; 4 – TiO₂; 5 – SiO₂

Как следует из полученных данных, введение оксидов в клей ЭТП-2 во всех случаях увеличивает твердость и модуль упругости. Так, величина E_r для покрытия с добавлением диоксида кремния увеличивается в среднем на 45 % по сравнению с ненаполненным клеем, а для покрытия с диоксидом титана – на 35 %. Полученные значения близки к данным, полученным авторами работ [6, 22] для тех же наполнителей. Это очень хороший показатель, так **Smirnov S.V. et al.** / Estimation of the effect of fillers on the mechanical properties of epoxy glue coatings, determined by microindentation

http://dream-journal.org


как, например, в работе [23] достигнуто увеличение твердости и модуля упругости на 26 и 21 % соответственно для смолы с содержанием 5 % нанокварца. Для образцов, наполненных оксидами цинка и алюминия, значения твердости увеличиваются на 5 и 15 % соответственно, а модуль упругости – на 15 % в обоих случаях. Наблюдаемые явления зависимости свойств покрытия от состава вводимого оксида свидетельствуют о том, что оксидный модификатор в эпоксидной смоле проявляет себя как индифферентный наполнитель, изменяющий прочностные свойства материала в соответствии с классической теорией адсорбции полимеров [24].

В диапазоне времени $t_{\rm H} = 1-40$ с нагружения до максимальной нагрузки все образцы проявляют вязкие свойства, выражающиеся в уменьшении твердости при уменьшении скорости приложения нагрузки, соответственно от 1000 мH/с до 25 мH/с. Величина контактного нормального модуля упругости зависимости от скорости нагружения не проявила. Для ненаполненного клея и для модифицированных образцов значения твердости снижаются в данном диапазоне на 8 %, что свидетельствует о качественно одинаковой зависимости твердости от скорости приложения нагрузки. Дальнейшее увеличение времени $t_{\rm H}$ оказывает незначительное влияние на величину твердости для всех образцов.

Важным свойством, отвечающим за искажение геометрических размеров и снижение способности сопротивляться нагрузкам с течением времени, является ползучесть. Для исследования ползучести проводили индентирование по трапецеидальному режиму нагружения (рис. 1 б), осуществляя при этом запись изменения глубины вдавливания индентора в процессе выдержки. В качестве параметров нагружения были выбраны максимальная нагрузка F = 1 H, время нагружения 40 с, время выдержки t_e под нагрузкой 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 и 100 с. На рис. 3 приведены средние значения C_{T} для каждого образца при разных значениях t_{e} . При выдержке 40 с и выше наблюдается замедление скорости ползучести материала. Следует отметить, что введение модификаторов TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 не вызывает количественного изменения зависимости ползучести от времени выдержки по сравнению с ненаполненным клеем. Из этого можно сделать вывод, что ползучесть этих покрытий в большей степени обусловлена полимерной основой. Возможно, из-за низкого содержания оксидов в покрытии преимущественный вклад вносит межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами, в результате чего дополнительное адсорбционное и ковалентное взаимодействие макромолекул с частицами оксида при ползучести, в отличие от твердости и упругости, не проявляется. Добавление в клей оксида цинка ZnO напротив, увеличивает склонность клея ЭТП-2 к ползучести, что, вероятно, обусловлено пластифицирующим действием формирующихся на поверхности частиц алкоксидов цинка [25].



Рис. 3. Средние значения C_{IT} в % для каждого образца при разных t_{6} для образцов эпоксидного клея с различными модифицирующими наполнителями: $1 - \Im T\Pi - 2$; $2 - \Im T\Pi - 2$ с ZnO; $3 - \Im T\Pi - 2$ с Al₂O₃; $4 - \Im T\Pi - 2$ с TiO₂; $5 - \Im T\Pi - 2$ с SiO₂



4. Выводы

Модифицирование эпоксидного клея ЭТП-2 диоксидом титана и диоксидом кремния увеличивает значение твердости покрытия на 35 %, а для образцов, наполненных оксидами цинка и алюминия, – на 5 и 15 % по сравнению с ненаполненным клеем соответственно.

Значения контактного нормального модуля упругости для покрытия, содержащего диоксид кремния, диоксид титана, оксид алюминия и оксид цинка, увеличивается на 45, 35, 15 и 5 % соответственно по сравнению с ненаполненным клеем.

Твердость исследованных материалов зависит от времени, в течение которого происходит увеличение нагрузки. В диапазоне от 1 до 40 с все образцы проявляют вязкие свойства, выражающиеся в уменьшении твердости при уменьшении скорости приложения нагрузки. Дальнейшее увеличение времени нагружения оказывает незначительное влияние на величину твердости для всех исследованных образцов. Величина контактного нормального модуля упругости зависимости от скорости нагружения не проявила.

Добавка оксида цинка ZnO в клей ЭТП-2 увеличивает склонность к ползучести, а введение в качестве наполнителей TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 не оказывает влияния на характер зависимости величины ползучести от времени выдержки под нагрузкой по сравнению с ненаполненным клеем, т. е. ползучесть этих покрытий в большей степени обусловлена полимерной основой.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-01154).

Литература

Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М. : 1. Химия, 1978. – 321 с.

Пленочные конструкционные клеи / А. П. Петрова, Л. А. Дементьева, Н. Ф. Лукина, 2. Л. И. Аниховская // Клеи. Герметики. Технологи. – 2014. – № 10. – С. 7–12.

Многофункциональные эпоксидные клеи для авиационной техники / Л. А. Дементье-3. ва, Л. И. Бочарова, Н. Ф. Лукина, А. П. Петрова // Клеи. Герметики. Технологии. - 2006. -№ 7. – C. 18–20.

Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic pol-4. ymers on a nanoscale // Prog Polym Sci. - 2002. - No. 28. - P. 83-114.

A review of the applications of nanocarbon polymer composites / A. Rahman, I. Ali, 5. S. Al Zahrani, R. H. Eleithy // NANO Brief Rep. Rev. - 2011. - No. 6. - P. 185-203.

Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement / 6. Deesy Pinto, Luís Bernardo, Ana Amaro, Sérgio Lopes // Construction and Building Materials. -2015. – No. 95. – P. 506–524.

7. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating / Ali Allahverdi, Morteza Ehsani, Hadi Janpour, Shervin Ahmadi // Progress in Organic Coatings. - 2012. - No. 75. - P. 543-548.

8. Influence of surface treatment on mechanical behaviour of fumed silica/epoxy resin nanocomposites / M. Wichmann, M. Cascione, B. Fiedler, M. Quaresimin, K. Schulte // Compos. Interfaces. - 2006. - Vol. 8, no. 13. - P. 699-715.

9. Nanoscale and effective mechanical behavior and fracture of silica nanocomposites / Q. Chen, I. Chasiotis, C. Chen, A. Roy // Compos. Sci. Technol. - 2008. - No. 68. - P. 3137-3144.

Исследование эпоксидно-полисульфоновых систем как основы высокопрочных клеев 10. авиационного назначения / Е. Н. Каблов, Л. В. Чурсова, Н. Ф. Лукина, К. Е. Куцевич, Е. В. Рубцова, А. П. Петрова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – № 3. – С. 7–12.

11. Наруллаев Э. М., Ермилов А. С., Даровских А. В. Реолого-механические свойства наполненных дисперсными частицами полимерных композиционных материалов // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – 2013. – № 34. – С. 124–140.

12. Рубцова Е. В., Шарова И. А., Петрова А. П. Высокопрочный пленочный клей ВК-36Т на основе эпоксидно-полисульфоновой системы // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2016. – № 6 (24). – С. 60–68.

13. Creep and recovery of epoxy/MWCNT nanocomposites / O. Starkova, S. T. Buschhorn, E. Mannov, K. Schulte, A. Aniskevich // Composites: Part A. – 2012. – № 43. – P. 1212–1218. – DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.03.015

14. Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites / Y. Jia, K. Peng, G. Xing-Long, and Z. Zhong // International Journal of Plasticity. – 2011. – No. 27. – P. 1239–1251. – DOI: 10.1155/2013/209529

15. Петрова А. П., Лукина Н. Ф., Шарова И. А. Оценка прочности клеевых соединений, выполненных эпоксидными клеями, при воздействии различных факторов // Все материалы : эциклопедический справочник. – 2013. – № 8. – С. 28–34.

16. Sherif H. Aboubakr, Kandil Usama F., Taha Mahmoud Reda. Creep of epoxy–clay nanocomposite adhesive at the FRPinterface: A multi-scale investigation // International Journal of Adhesion&Adhesives. – 2014. – № 54. – P. 1–12. – DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2014.04.003

17. Nanoindentation in polymer nanocomposites / Díez-Pascual Ana M., Gómez-Fatou Marián A., Ania Fernando, Flores Araceli // Progress in Materials Science. – 2015. – No. 67. – P. 1–94. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002

18. The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) / G. L. Oliveira, C. A. Costa, S. C. S. Teixeira, M. F. Costa // Polymer Testing. – 2014. – No. 34. – P. 10–16. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.002

19. Preparation and properties of polymers derived from epoxy resins and oligochelatotitanophenylenesiloxanes / A. L. Suvorov, L. D. Dultseva, G. I. Ovchinnikov, E. A. Khrustaleva, N. Yu. Ostanina, V. I. Abramov // Journal of applied chemistry. – 2003 – Vol. 76, no. 11. – P. 1895–1900. – DOI: 10.1023/B:RJAC.0000018697.76047.67 20

20. ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577-1:2002) Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний. Введ. 2013-05-01. – М.: Стандартинформ. – 2013. – 28 с.

21. Oliver W. C., Phar G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. -1992. - Vol. 7, no. 6. -P. 1554-1583.

22. Peerapan Dittanet, Raymond A. Pearson Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy // Polymer. -2012. $-N_{2}$ 53. -P. 1890–1905. -DOI: 10.1016/j.polymer.2012.02.052 23. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coat-

ing / Allahverdi Ali, Ehsani Morteza, Janpour Hadi, Ahmadi Shervin // Progress in Organic Coatings. – 2012. – No. 75. – P. 543– 548. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.05.013

24. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М. : Химия. – 1991. – 257 с.

25. Synthesis of Zinc Glycerolate Microstacks from a ZnO Nanorod Sacrificial Template / R. Remias, A. Kukovecz, M. Daranyi, G. Kozma, S. Varga, Z. Konya, I. Kiricsi // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – № 24. – P. 3622–3627. – DOI: 10.1002/ejic.200900308



EFFECT OF SEVERE DEFORMATION ON THE STRUCTURE, FRACTURE PATTERN AND MECHANICAL PROPERTIES OF REFRACTORY METALS

V. P. Pilyugin*, T. M. Gapontseva, T. P. Tolmachev, T. I. Chashchukhina, L. M. Voronova, M. V. Degtyarev

M. N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 18 S. Kovalevskoy St., 620990, Russia

*Corresponding author. E-mail: <u>pilyugin@imp.uran.ru</u> Address for correspondence: 18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation Tel.: +7 (343) 378 38 05

High-pressure torsion is a method enabling one to obtain high strains without destroying the material being processed and to form the submicro- and nanocrystalline states in it. In this paper, this technique serves to process some brittle refractory metals. Particularly, the effect of pressure on the plasticity of brittle refractory metals strained by high pressure torsion using Bridgman anvils is studied. Namely, the critical pressure required for the realization of severe plastic deformation of refractory metals without destroying it by high pressure torsion is established. This value of the deformation pressure is estimated as 0.05 of the bulk modulus or 0.015 of the shear modulus of each metal. It has been established that the structural transformations of brittle metals caused by high pressure torsion forming the submicro- and nanocrystalline states have a significant effect on the mechanical properties of the metals as leading to significant work hardening. Moreover, with increasing strain (the number of anvil rotations), the mechanism of the fracture of the samples changes from cleavage to quasi-ductile one on the boundaries of the crystallites.

Keywords: structure, severe plastic deformation, high pressure, critical pressure, refractory metals, plasticity, nanostructure, brittle fracture, ductile fracture.

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.112-119

References

1. Drits M.E., ed. *Element Properties: reference work*. Moscow, Metallurgy Publ., 1985, 672 p. (In Russian).

2. Frost H.J., Ashby M.F. *Deformation–mechanism maps. The plasticity and creeps of metals and ceramics.* Cambridge University, UK, Pergamon press, 1982, 166 p.

3. Bridgman P.W. Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure. *Physical Review*, 1935, vol. 48, pp. 825–847.

4. Pilyugin V.P., Voronova L.M., Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Vykhodets V.B., Kurennykh T.E. Structure evolution of pure iron upon low-temperature deformation under high pressure. *The Physics of Metals and Metallography*, 2010, vol. 110, no. 6, pp. 564–573. DOI: 10.1134/S0031918X10120070

5. Pilyugin V.P., Gapontseva T.M., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Shchinova L.I., Degtyarev M.V. Evolution of the structure and hardness of nickel upon cold and low-temperature deformation under pressure. *The Physics of Metals and Metallography*, 2008, vol. 105, no. 4, pp. 409–419. DOI: 10.1134/S0031918X08040157

6. Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Patselov A.M., Pilyugin V.P. Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure torsion. *Acta Materialia*, 2007, vol. 55, no. 18, pp. 6039–6050. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.017

7. Gapontseva T.M., Pilyugin V.P., Degtyarev M.V., Voronova L.M., Chashchukhina T.I., Patselov A.M. Structural Changes and Properties of Molybdenum upon Cold and Cryogenic



Deformation under Pressure. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2014, no. 10, pp. 812–816. DOI: 10.1134/S0036029514100024

8. Gorbatov V.I., Polev V.F., Pilugin V.P., Korshunov I.G., Smirnov A.L., Talutz S.G., Brytkov D.A. Thermal diffusivity of submicro- and nanocrystalline niobium, titanium, and zirconium at high temperatures. *High Temperature*, 2013, vol. 51, no. 4, pp. 482–485. DOI: 10.1134/S0018151X1304010X

9. Pilyugin V., Patselov A., Tolmachev T., Chernyshov E., Ancharov A., Brytkov D. The Influence of Nanocrystalline Structure of Iron on 6-e Phase Transformations under Pressure. *Material Science Forum*, 2013, vol. 738–739, pp. 108–113. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.738-739.108

10. Koroleva L.F. Nanoparticulate zirconia-modified solid solutions of aluminum-iron oxides for polishing titanium metal. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures,* 2015, iss. 1. Available at: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_1_2015_Koroleva_L._F..pdf

11. Pilyugin V.P., Voronova L.M., Gapontseva T.M., Chashchukhina T.I., Degtyarev M.V. Structure and hardness of molybdenum upon deformation under pressure at room and cryogenic temperatures. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, vol. 43, pp. 59–63. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.10.022

12. Panfilov P., Ermakov Al., Antonova O., Pilyugin V. Plastic deformation of polycrystalline iridium at room temperature. *Platinum Metals Review*, 2009, vol. 53, pp. 139–144. DOI: 10.1595/147106709X463318



Подана в журнал: 08.12.2017 УДК 620.179.1:620.162.4 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.112-119

ВЛИЯНИЕ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА СТРУКТУРУ, ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

В. П. Пилюгин*, Т. М. Гапонцева, Т. П. Толмачев, Л. М. Воронова, Т. И. Чащухина, М. В. Дегтярёв

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

^{*}Ответственный автор. Электронная почта: <u>pilyugin@imp.uran.ru</u> Адрес для переписки: 620049, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34, Российская Федерация Тел.: +7 (343) 378–38–05

В современном материаловедении бурно развивается область получения и исследования объемных субмикро- и нанокристаллических материалов деформационными методами под давлением. К ним относится прежде всего метод кручения (сдвига) под высоким квазигидростатическим давлением на вращаемых наковальнях Бриджмена. Метод позволяет проводить в материалах интенсивную (или мега-) пластическую деформацию без разрушения образцов.

В работе проведено исследование влияния давления на пластичность тугоплавких (или близким к тугоплавким) хрупких переходных *d*-металлов V, Cr, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ir при их деформации методом кручения под высоким давлением. Установлена величина критического давления, $P_{ded} \ge P_{\kappa p.}$, необходимого для осуществления больших пластических деформаций указанных металлов без их разрушения в схеме кручения на наковальнях. Необходимые для этого величины критического давления исследованных металлов составляют 0,05 от модуля объемной упругости или 0,015 от модуля сдвига. Структурные превращения тугоплавких малопластичных металлов, вызванные большой пластической деформацией, оказывают существенное влияние на их механические свойства, в частности достижение наноструктурного состояния этих металлов в результате воздействия кручением под высоким давлением выше установленной пороговой величины давления, обеспечивают значительное деформационное упрочнение по данным микротвердости. По данным фрактографического анализа, переход из моно- в нанокристаллическое состояние приводит к смене механизма разрушения образцов с хрупкого излома, сколом, на квазивязкое (вязкоподобное) разрушение образца по границам кристаллитов.

Ключевые слова: структура, интенсивная (мега-) пластическая деформация, высокое давление, критическое давление, тугоплавкие металлы, пластичность, наноструктура, хрупкое разрушение, вязкое разрушение.

1. Введение

Переходные 3*d*-5*d*-металлы имеют высокие значения энергии связи, упругих модулей (например для Мо: Е = 320 ГПа; G = 120 ГПа; для W: Е = 337 ГПа; G = 135 ГПа, для Ir: Е = 570 ГПа; G = 220 ГПа [1]), напряжений течения, коэффициентов деформационного упрочнения, а тугоплавкие 4*d*-5*d*-металлы, как правило, характеризуются малым ресурсом пластичности и высокой хрупкостью. В жестких схемах испытаний с отрицательной или малой гидростатической компонентой напряжённого состояния относительное удлинение и относительное уширение для тугоплавких металлов, таких как тантал, монокристаллический иридий и вольфрам, составляют: $\delta_{Ta} = 30$ %; $\Psi_{Ta} = 75$ %; $\delta_{Ir} = 6-10$ %; $\Psi_{Ir} = 10-15$ %; $\delta_{W} = 0,6$ %;

Pilyugin V.P. et al. / Effect of severe deformation on the structure, fracture pattern and mechanical properties of refractory metals



 $\Psi_{\rm W} = 0 \%$ [1]. Их деформация без разрушения требует высоких температур ($T_{\rm деф} \ge 0.8 T_{\rm плавл}$), а при комнатной Т_{деф.} = 293 К и низких температурах необходима мягкая схема деформирования с высокой компонентой гидростатического сжатия [2]. Известно, что для деформации тугоплавких малопластичных металлов это давление должно быть достаточно высоким [2], но требует измерения конкретных значений для каждого из указанных металлов. Из всех методов статического деформирования давление такой величины достижимо только в безальтернативном по предельным величинам деформации методе кручения (сдвига) под давлением на наковальнях Бриджмена [3]. Существенно более высокие величины давлений достижимы только в ударно-волновых методах обработки, однако последние имеют ограничение по степени макродеформации. Известно, что давление пластифицирует материалы, позволяя получать большие деформации и вследствие этого субмикро- и наноструктурные состояния [4-7]. Это оказывает влияние на структурно-чувствительные фундаментальные и служебные свойства: фазовую стабильность, прочность, характер разрушения, трение и износ, тепло- и электропроводность и т. д. [8-10]. За последние 20-25 лет на эту тему выполнено большое количество работ, но они касались в основном 3d-переходных металлов и сплавов на их основе, в то время как тугоплавкие *d*-переходные металлы остаются мало исследованными при больших деформациях. Цели данной работы – определение величины критического давления, необходимого для деформации без разрушения образцов малопластичных тугоплавких металлов; изучение влияния микроструктурных изменений, вызванных большой деформацией под давлением на упрочнение и характер излома хрупких тугоплавких *d*-металлов.

2. Материалы и методика

Моно- и поликристаллические образцы металлов V, Cr, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ir, чистотой не ниже ЧДА (т. е. чистый для анализа) подвергали деформации методом кручения (сдвига) под давлением в диапазоне 8–18 ГПа в наковальнях Бриджмена на гидропрессе максимальным усилием до 10^6 H. Величину истинной деформации рассчитывали по формуле из [4], которая в настоящей работе изменялась от начальных e = 0,2 до высоких e = 4,0-6,0. При обработках образцов применяли металлокерамические сверхтвердые пуансоны из ВК-6 и кубического нитрида бора с-BN с диаметром рабочих площадок 2R = 5,0 мм и 2R = 3,0 мм соответственно. Дисковые образцы указанных металлов имели исходную толщину 0,25–0,35 мм и диаметр, соответствующий рабочим площадкам пуансонов наковален. Структурные измерения проводили методами металлографии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии на ПЭМ JEM-200 СХ и СЭМ Quanta-200 Редаѕиз, измерение микротвёрдости проводили на приборе ПМТ-3 [6]. Увеличение давления приводило к возрастанию неопределенности его значений вследствие ряда аппаратурных эффектов, например упругопластической деформации, как образцов, так и пуансонов.

3. Результаты и их обсуждение

Обработки серий образцов с различными усилиями сжатия гидропресса F и, соответственно, давлений $P_{\partial e\phi} = F/S$ позволили определить значения давления $P_{\partial e\phi} \ge P_{\kappa p}$, необходимое достижение или превышение которого позволяло деформировать образцы каждого металла без их разрушения и проскальзывания на пуансонах на значительные величины. Здесь $S = \pi R^2$ – площадь рабочих площадок пуансонов. В итоге, для каждого из металлов было получено значение $P_{\kappa p}$, которые приводятся в таблице.

Под значительными величинами подразумевается такая истинная деформация, при которой в металле происходит формирование структуры, состоящей из однородных взаимно разориентированных на большие углы нанокристаллитов размерами менее 100 нм. Для этого необходима деформация не менее чем в e = 4-6, что соответствует 1–5 полным оборотам пуансонов. При этом в результате интенсивной деформации в металлах развиваются процессы



структурной фрагментации, что отражается на сопротивлении металлов деформированию и значениях их микротвёрдости (таблица).

Металл	Модуль объемной упругости <i>К</i> , ГПа	Модуль сдвига <i>G</i> , ГПа	Микротвердость исходная, МПа	Микротвердость после большой деформации, МПа	Давление деформации без разрушения <i>Р_{кр.}</i> , ГПа
V	139,42	47,3	650	3250	8,0±0,5
Nb	144,2	37,5	836	4430	7,5±0,5
Та	201,9	70	2310	7920	11±1
Cr	_	110	1420	4100	12±1
Мо	253,1	120	2020	7650	14±2
W	300,09	125–155	3480	15400	16±2
Re	475	_	2500	12400	18±2
Ir	649	209–220	1960	15100	16±2

Механические свойства исследуемых металлов

При $P_{\partial e\phi} \ge P_{\kappa p}$ образование трещин наблюдается только в периферийной части образцов хрупких металлов (Cr, Mo, W, Ir, Re), где давление ниже среднего квазигидростатического. Как правило, образование периферийных трещин происходит при декомпрессии, и их образование при снижении давления регистрировалось по акустической эмиссии, а после извлечения образцов из камеры Бриджмена – визуально и металлографически. Деформация под давлением $P_{\partial e\phi} < P_{\kappa p}$ на наковальнях сжатием, кручением и последующая разгрузка приводят к появлению катастрофических трещин разрушения, устьем направленных к центру дисковых образцов и приводящих к их распаду на отдельные части.



а



б

Рис. 1. Микроструктура и электронная микродифракция иридия: a – исходное состояние; δ – нанокристаллическое состояние после деформации e = 5 при P = 15 ГПа, темное поле в рефлексе (111)

Для объяснения механизма барической пластификации металлов необходимо отметить, что появление трещин разрушения связано с зарождением, движением дислокаций и образованием дислокационных скоплений. При этом необходимым условием нарушения сплошности в момент появления трещин разрушения является наличие растягивающих напряжений в скоплениях. Общим, и очевидным при этом выводом является то, что приложение высокого внешнего гидростатического давления уменьшает растягивающие напряже-

Pilyugin V.P. et al. / Effect of severe deformation on the structure, fracture pattern and mechanical properties of refractory metals



ния в деформируемом теле и тем самым подавляет процесс зарождения трещин разрушения. Установленные значения давлений $P_{\kappa p.}$ для исследованных металлов составляют K/20 (0,05 от модуля объемной упругости) или G/60 (около 0,015 от модуля сдвига металла).

Процессы эволюции микроструктуры переходных *3d*-металлов ранее подробно исследованы в ряде работ [4–7]. Большая деформация свыше 3–4 единиц вызывает активную фрагментацию структуры исходных моно- и поликристаллических металлов. Для иридия, рения и вольфрама средний размер кристаллитов составляет не более 20–30 нм (рис. 1). Отметим, что в конечном структурном состоянии тугоплавкие металлы, особенно *5d*, таких как Ir, W, Re, имеют качественное отличие от менее тугоплавких *d*-металлов. Это выражается в форме и в размерах кристаллитов – в структуре тугоплавких металлов форма кристаллитов не столь равноосная, распределение их по размерам имеет больший разброс и имеется внутренняя субструктура кристаллитов (рис. 1.). Это связано с меньшей интенсивностью процессов возврата и релаксации в тугоплавких металлах в силу более высоких значений их температур плавления и соответственно более низкой гомологической температуры деформирования $T_{rom} = T_{деф}/T_{nл}$ [11, 12].



а



б



Рис. 2. Поверхности изломов образцов молибдена на середине радиуса образцов:
 a – хрупкое разрушение исходного монокристалла Мо (стрелками отмечена область хрупкого разрушения); *б* – хрупкое разрушение фрагментированного вследствие деформации Мо *e* = 0,7 при *P* = 15 ГПа; *в* – вязкоподобное разрушение нанокристаллического Мо, *e* = 5,5 при *P* = 15 ГПа

в



Большая пластическая деформация оказывает влияние на структурно зависимые физико-механические свойства металлов, следовательно, как нами установлено, большая пластическая деформация тугоплавких металлов приводит к смене характера разрушения от хрупкого к хрупко-вязкому вследствие высокой деформационной фрагментации структуры. Выявлено изменение характера излома от хрупкого транскристаллитного в моно- и поликристаллических металлах на вязкоподобный межкристаллитный. По мере фрагментации исходной крупнокристаллической структуры металлов и накопления в них участков взаимной разориентировки при потере монокристаллами ориентационной устойчивости начинает сказываться влияние дефектов на характер разрушения. Пример влияния фрагментации на характер разрушения исходно монокристаллических образцов молибдена представлен на рис. 2. Аналогичный эффект проявляется и в других исследованных металлах, хрупком хроме, а также тугоплавких и хрупких металлах – рении, иридии и вольфраме (рис. 3).









Рис 3. Хрупкий скол монокристаллического образца вольфрама (*a*), вязкоподобное (δ) разрушение сильнодеформированного нанокристаллического образца вольфрама *e* = 4,8; *P* = 18 ГПа. Фрактограммы получены на середине радиуса образцов

Механизм перехода от хрупкого разрушения к вязкоподобному при переходе от структурного монокристаллического состояния в нанокристаллическое для хрупких металлов обусловлен сменой механизмов деформации с дислокационного скольжения в монокристаллах на доминирующее зернограничное (межкристаллитное) проскальзывание, присущее нанокристаллическим структурам.

4. Заключение

Установлена величина критического давления, необходимого для осуществления больших пластических деформаций тугоплавких металлов без их разрушения в схеме кручения (сдвига) под давлением. Величина давления составляет не ниже 0,05 от модуля объемной упругости или 0,015 от модуля сдвига металла. Структурные превращения металлов, вызванные большой деформацией с образованием субмикро- и наноструктурного состояния оказывают существенное влияние на механические свойства металлов, приводя к высокому деформационному упрочнению и смене механизма хрупкого разрушения сколом на квазивязкое (вязкоподобное) по границам нанокристаллитов (нанозёрен).



Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Деформация» при частичной поддержке проекта УрО РАН № 15-17-2-11. Электронномикроскопическое исследование выполнено в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

Литература:

1. Element Properties : reference work / ed. by Drits M.E. – M. : Metallurgiya, 1985. – 672 pages. (In Russian).

2. Frost H. J., Ashby M. F. Deformation–mechanism maps. The plasticity and creeps of metals and ceramics. – Cambridge University, UK : Pergamon press, 1982. – 166 p.

3. Bridgman P. W. Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure // Physical Review. – 1935. – Vol. 48. – P. 825–847.

4. Structure evolution of pure iron upon low-temperature deformation under high pressure / V. P. Pilyugin, L. M. Voronova, M. V. Degtyarev, T. I. Chashchukhina, V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh // The Physics of Metals and Metallography. – 2010. – Vol. 110, no. 6. – P. 564–573. – DOI: 10.1134/S0031918X10120070

5. Evolution of the structure and hardness of nickel upon cold and low-temperature deformation under pressure / V. P. Pilyugin, T. M. Gapontseva, T. I. Chashchukhina, L. M. Voronova, L. I. Shchinova, M. V. Degtyarev // The Physics of Metals and Metallography. – 2008. – Vol. 105, no. 4. – P. 409–419. – DOI: 10.1134/S0031918X08040157

6. Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure torsion / M. V. Degtyarev, T. I. Chashchukhina, L. M. Voronova, A. M. Patselov, V. P. Pilyugin // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55, no. 18. – P. 6039–6050. – DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.017

7. Structural Changes and Properties of Molybdenum upon Cold and Cryogenic Deformation under Pressure / T. M. Gapontseva, V. P. Pilyugin, M. V. Degtyarev, L. M. Voronova, T. I. Chashchukhina, A. M. Patselov // Russian Metallurgy (Metally). – 2014. – No. 10. – P. 812–816. – DOI: 10.1134/S0036029514100024

8. Thermal diffusivity of submicro- and nanocrystalline niobium, titanium, and zirconium at high temperatures / V. I. Gorbatov, V. F. Polev, V. P. Pilugin, I. G. Korshunov, A. L. Smirnov, S. G. Talutz, D. A. Brytkov // High Temperature. – 2013. – Vol. 51, no. 4. – P. 482–485. – DOI: 10.1134/S0018151X1304010X

9. The Influence of Nanocrystalline Structure of Iron on δ-e Phase Transformations under Pressure / Vitaly Pilyugin, Alexander Patselov, Timofey Tolmachev, Eugeny Chernyshov, Alexey Ancharov, Dmitriy Brytkov // Material Science Forum. – 2013. – Vol. 738–739. – P. 108–113. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.738-739.108

10. Koroleva L. F. Nanoparticulate zirconia-modified solid solutions of aluminum-iron oxides for polishing titanium metal // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 1. – URL: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_1_2015_Koroleva_L._F..pdf

11. Structure and hardness of molybdenum upon deformation under pressure at room and cryogenic temperatures / V. P. Pilyugin, L. M. Voronova, T. M. Gapontseva, T. I. Chashchukhina, M. V. Degtyarev // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – Vol. 43. – P. 59–63. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.10.022

12. Panfilov P., Ermakov Al., Antonova O., Pilyugin V. Plastic deformation of polycrystalline iridium at room temperature // Platinum Metals Review. – 2009. – Vol. 53. – P. 139–144. – DOI: 10.1595/147106709X463318



STRUCTURAL STATE OF NANOCOMPOSITES BASED ON HIGHLY EXFOLIATED GRAPHITE AND 3D-TRANSITION METALS

E. G. Gerasimov^{1,2}, P. B. Terentiev^{1,2}, N. N. Shchegoleva¹, N. V. Mushnikov^{1,2}, B. Campbell³,
A. N. Pirogov^{1,2*}, Yu. N. Scryabin¹, A. E. Teplykh¹, S. G. Bogdanov¹, V. E. Fedorov⁴,
N. G. Naumov⁴, A. P. Vokhmyanin¹, V. V. Bobrovsky¹

 ¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, Russian Federation,
 ²Institute of Natural Sciences and Mathematics, B. N. Yeltsin Ural Federal University, 19 Mira St., Ekaterinburg, Russian Federation
 ³Brigham Young University, Provo, Utah, USA
 ⁴Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: <u>pirogov@imp.uran.ru</u> Address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620137, Ekaterinburg, Russian Federation Tel.: 8 953 050 76 54; fax: 8 343 374 00 03

The structural state and magnetic properties of nanocomposites formed by exfoliated graphite and 3d-transition metal (Co or Ni) particles have been studied. The exfoliated graphite was synthesized by thermal decomposition of the intercalated graphite $C_2Fx(BrF_3)$. The thus synthesized exfoliated graphite is multilayer graphene. The salt CoCl₂·6H₂O (or NiCl₂·6H₂O) was added to the graphene, and the mixture was agitated by a stirrer for half an hour and then heated in a hydrogen flow. The microstructure of the nanocomposites represents separated practically spherical inclusions of Co (or Ni) nanoparticles into a multilayer graphene matrix. The X-ray diffraction patterns of the nanocomposites with Co particles testify to their two-phase state at 293 K: they crystallize in low-temperature hexagonal and high-temperature cubic phases. At 78 K and 293 K, the magnetization curves of the nanocomposites, which are measured in pulsed magnetic fields of up to 100 kOe, look typically of ferromagnets.

Keywords: multilayer graphene, 3d-transition metals, nanocomposites.

Acknowledgments

This research was carried out within the SA of FASO of Russia (themes "Magnet" No. 0120146332 and "Flux" No. 01201463334).

DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.120-127

References

1. Zhu J., Wei S., Zhang L., Mao Y., Ryu J., Karki A.B., Young D.P., Guo Z. Polyanilinetungsten oxide meta-composites with tunable electronic properties. *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, pp. 342–348. DOI: 10.1039/c0jm02090g

2. Kamat P.V. Graphene_based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. *J. Phys. Chem. Letters*, 2010, vol. 1, pp. 520–527

3. Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J.W., Hwang I.C., Kim K.S. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *ACS Nano.*, 2010, vol. 4, pp. 3979– 3986. DOI: 10.1021/nn1008897

4. Tombros N., Jozsa C., Popinciuc M., Jonkman H.T., Van Wees B.J. Electronic spin transport and spin procession in single graphene layers at room temperature. *Nature*, 2007, vol. 448, pp. 571–574. DOI:10.1038/nature06037

5. Teplykh A.E., Bogdanov S.G., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Korolev A.V., Fedorov V.E., Makotchenko V.G., Naumov N.G., Kampbell B.D., Pirogov A.N. Structure state and magnetic

Gerasimov E.G. et al. / Structural state of nanocomposites based on highly exfoliated graphite and 3d-transition metals



propeties of multilayer graphene/Fe composites. *Phys. Met. Met.*, 2016, vol. 117, no. 2, pp. 22–29. DOI: 10.7868/S001532301602011X

6. Makotchenko V.G., Grayfer E.D., Nazarov A.S., Kim S.-J., Fedorov V.E. The synthesis and properties of highly exfoliated graphites from fluorinated graphite intercalation compounds. *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 3233–3241. DOI:10.1016/j.carbon.2011.03.049.7

7. Teplykh A.E., Bogdanov S.G., Dorofeev Yu.A., Pirogov A.N., Skryabin Yu.N., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Fedorov V.E. Structural state of expanded graphite prepared from intercalation compounds. *Crystallography Reports*, 2006, vol. 51, no. Suppl. 1, pp. S62–S66. DOI: 10.1134/S1063774506070108



Подана в журнал: 04.12.2017 УДК 669.784'1:539.27 DOI: 10.17804/2410-9908.2017.6.120-127

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОРАСЩЕПЛЕННОГО ГРАФИТА И 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. Г. Герасимов^{1,2}, П. Б. Терентьев^{1,2}, Н. Н. Щеголева¹, Н. В. Мушников^{1,2},
Б. Кэмпбелл³, А. Н. Пирогов^{1,2*}, Ю. Н. Скрябин¹, А. Е. Теплых¹, С. Г. Богданов¹,
В. Е. Федоров⁴, Н. Г. Наумов⁴, А. П. Вохмянин¹, В. И. Бобровский¹

¹ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева

Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

²Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,

ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация

³Бригхам Янг университет, Прово, Юта, США

⁴ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Российская Федерация

*Corresponding author. E-mail: <u>pirogov@imp.uran.ru</u> 620137, Ekaterinburg, ul. S. Kovalevskoy, 18, Russian Federation Tel.: 8 953 050 76 54; fax: 8 343 374 00 03

Исследовано структурное состояние и магнитные свойства нанокомпозитов, сформированных из высокорасщепленного графита и частиц 3d-переходных металлов (Со, или Ni). Высокорасщепленный графит был синтезирован термическим разложением интеркалированного соединения окисленного графита C₂Fx(BrF₃). Синтезированный таким способом высокорасщепленный графит представляет собой мультислойный графен. Полученный мультислойной графен смешивался с солью CoCl₂·6H₂O (или NiCl₂·6H₂O), и смесь в течение получаса нагревалась в потоке водорода. Микроструктура нанокомпозитов представляет собой изолированные практически сферические включения наночастиц Со и Ni в матрицу мультислойного графена. Рентгенограммы нанокомпозитов с кобальтом свидетельствуют, что при 293 К Со частицы находятся в двухфазном состоянии: в низкотемпературной гексагональной и высокотемпературной кубической фазе. Кривые намагничивания нанокомпозитов, измеренные в импульсных магнитных полях с напряженностью до 100 кЭ при температурах 78 и 293 К, имеют вид, типичный для ферромагнетика.

Ключевые слова: мультислоевой графен, 3d-переходный металл, нанокомпозит.

1. Введение

В литературе наблюдается повышенное внимание к исследованию различных композитов, что связано с поиском новых функциональных материалов с уникальными физическими свойствами, которые могут найти применение в новых устройствах и конструкциях [1]. Хотя требования к многофункциональным материалам постоянно возрастают, экспериментальные методики и технологии также совершенствуются, и это дает надежды на открытие новых видов композиционных материалов. В этом отношении открытие графена и основанных на графене нанокомпозитов представляет важное направление синтеза новых материалов с необычными свойствами. Большинство графеновых нанокомпозитов, исследованных к настоящему времени, содержали в качестве допирующего элемента благородные металлы (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Au, Ag) [2, 3]. Графеновые слои, декорированные магнитными частицами, такими как Fe, Co, Ni, были изучены с точки зрения применения их в батареях, установках для сорбции органических загрязнений и т. д. Было обнаружено, что граничный слой в ком-



позитах, содержащих ферромагнитный металл, проявляет свойства, которые могут быть использованы в спиновых клапанах [4]. Перспективным направлением представляется и применение магнитных композитов в медицине: магнитные нанокомпозиты по сравнению с другими носителями лекарства отличаются возможностью бесконтактного управления ими в организме человека с помощью внешнего магнитного поля.

Цель данной работы заключалась в получении и исследовании структуры и магнитных свойств композитов на основе высокорасщепленного графита и наночастиц 3d-переходных металлов (Со и Ni).

2. Материал и методика эксперимента

Образцы нанокомпозитов на основе высокорасщепленного графита и наночастиц 3d-переходных металлов с различной концентрацией Ni и Co были получены следующим образом. Высокорасщепленный графит был синтезирован термическим разложением при 800 °C интеркалированного соединения окисленного графита $C_2F x(BrF_3)$ [5]. Достоинством этого метода является очень низкое содержание кислорода в полученном материале. Синтезированный таким способом высокорасщепленный графит представляет собой мультислойный графен, содержащий небольшое число слоев (в среднем не больше 10) с увеличенным на ~4 % расстоянием между ними. Этот материал обладает удельной поверхностью, достигающей 300 м²/г и является высокоэффективным сорбентом для органических загрязнений. Исследование его структурного состояния проводилось нами ранее в работах [6, 7].

К полученному мультислойному графену массой 100 мг добавляли расчетное количество солей $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (NiCl_2 $\cdot 6H_2O$), растворенных в этиловом спирте. Эту смесь перемешивали в течение получаса, при этом растворенные соли адсорбировались на поверхности мультислойного графена. Полученную массу сушили на воздухе в течение 8 ч и прессовали в таблетки диаметром 12 мм. Затем таблетки нагревали до 400 °C в потоке водорода в кварцевом реакторе и выдерживали в течение 2 ч. Синтезированный композит охлаждали в потоке водорода до комнатной температуры. В таком процессе соли кобальта (никеля) полностью восстанавливаются до металлического состояния. Были получены два образца с содержанием частиц кобальта 39 вес. % (в дальнейшем как RG_1Co) и 29 вес. % (RG_2Co) и два образца с концентрацией частиц никеля, 62 вес. % и 34 вес. % соответственно (RG 3Ni) и (RG 4Ni).

Образцы для измерений были размолоты в порошок с размером частиц около 20 микрон. Микроструктуру образцов исследовали с помощью электронного микроскопа JEM200. Рентгенограммы получены с помощью дифрактометра ДРОН-3 в Cr-K_α излучении. Магнитные измерения проводили в диапазоне температур 2–300 К, используя СКВИД-магнитометр Quantum Design MPMS5XL и магнитометр на основе импульсного соленоида в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

3. Результаты и их обсуждение

Микроструктура исследованных в данной работе нанокомпозитов представляет собой изолированные практически сферические включения наночастиц Со и Ni в матрицу мультислойного графена (рис. 1 *a*, *б*). Различие между образцами заключается только в количестве частиц в заданном объёме и в распределении по размерам частиц и их однородности. Размеры частиц никеля и кобальта варьируются от нескольких нанометров до двух сотен нанометров. На поверхности частиц 3d-переходных металлов образуется углеродное покрытие, препятствующее их окислению (рис. 1 *в*). Графеновая матрица имеет складчатую структуру. Ширина складок неодинаковая и составляет 3–40 нм, их толщина также различна, изменяется в среднем от двух до десяти слоев (различный контраст на изображении). На участках матрицы без складок и внутри складок весьма заметен неоднородный контраст, который можно связывать с различной ориентированностью разных фрагментов пленки, размер этих



неоднородностей около 2,5–5 нм. Все эти морфологические особенности углеродной матрицы проявляются на полученных с этой матрицы кольцевых электронограммах.



Рис. 1. Микроструктура композитов RG_3Ni (a) и RG_1Co (б, в)

На рис. 2 и 3 представлены рентгенограммы четырех исследованных нами образцов нанокомпозитов. Рефлексы с большой шириной обусловлены рассеянием на графене, а относительно узкие отражения связаны с рассеянием на частицах 3d-переходных металлов. Из данных о полуширине рефлексов мы оценили размеры частиц графена (около 4–5 нм) и 3d-переходных металлов (более 50 нм).



Рис. 2. Рентгенограммы композитов RG1_Co (a) и RG2_Co (б)







Рис. 3. Рентгенограммы композитов RG_3Ni (a) и RG_4Ni (б)

Мы обнаружили, что наличие контакта между мультислойным графеном и частицами кобальта приводит к значительному понижению температуры структурного перехода гексагональная плотноупакованная – кубическая гранецентрированная фаза кобальта. Как известно, этот переход в массивном кобальте происходит при 700 К. На рис. 2, вверху (RG_1Co, Co P6₃/mmc (194) Co Fm-3m (225) видно, что при комнатной температуре существуют рефлексы, принадлежащие как гексагональной (*hkl* = (100), (002), (102), (110)), так и кубической (*hkl* = (111), (200), (220)) фазам. Следовательно, данные композиты не есть простая механическая смесь частиц мультислойного графена и кобальта, взаимодействующие подсистемы. Одновременное наличие в композитах двух фаз кобальта, может обусловливать новые физико-химические свойства этих композитов, которые могут найти новые применения.

Кривые намагничивания нанокомпозитов, измеренные в импульсных магнитных полях с напряженностью до 100 кЭ при температурах 78 и 293 К, имеют вид, типичный для ферромагнетика (рис. 4). Насыщение на кривых намагничивания достигается уже при небольших значениях напряженности магнитного поля, а численные значения намагниченности в насыщении соответствуют весовому содержанию 3d-переходного металла в композите и согласуются с весовым содержанием 3d-переходного металла, определенного химическим способом. Ферромагнитное поведение нанокомпозитов обусловлено большими размерами частиц 3d-переходного металла, превышающими критический диаметр суперпарамагнетизма D_{s} , который можно оценить как:

$$D_{\rm s}=(150k_{\rm B}T/\pi|K|),$$

где $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана; T – температура; K – константа магнитной анизотропии. Для кобальта константа магнитной анизотропии при 4,2 К и 293 К равна 7·10⁶ Эрг/см³ и 4·10⁶ Эрг/см³, и тогда критический диаметр суперпарамагнетизма 1,6 нм и 7,8 нм. Для никеля первая константа магнитной анизотропии при 4,2 К и 293 К равна – 1,2·10⁶ Эрг/см³ и – 3·10⁵ Эрг/см³ и соответственно критический диаметр суперпарамагнетизма составляет 2,8 нм и 18 нм. На кривых размагничивания нанокомпозитов практически отсутствует магнитный гистерезис, что может свидетельствовать о том, что частицы кобальта и никеля находятся в многодоменном магнитном состоянии.





Рис. 4. Петли гистерезиса композитов RG_3Ni и RG_4Ni (*a*); RG_1Co и RG_2Co (*б*), измеренные при температурах 78 и 293К

4. Выводы

В работе получены нанокомпозиты на основе мультислойного графена и наночастиц 3d-переходных металлов: Со с концентрацией 29 вес. % и 39 вес. % и Ni с концентрацией 34 вес. % и 62 вес. %.

Проведенные исследования структурного состояния и магнитных свойств нанокомпозитов показали, что в полученных таким способом образцах средние размеры толщины слоев мультислойного графена составляют около 4 нм, а размеры частиц Со и Ni составляют более 50 нм. Магнитные свойства нанокомпозитов определяются магнитными свойствами частиц Со и Ni.

Обнаружено, что между мультислойным графеном и частицами кобальта существует взаимодействие, которое приводит к понижению температуры перехода гексагональная плотноупакованная – кубическая гранецентрированная фазы кобальта, примерно, на 400 К.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственных заданий ФАНО России (темы «Магнит», № 01201463328 и «Поток», № 01201463334).

Список литературы

1. Polyaniline-tungsten oxide meta-composites with tunable electronic properties / J. Zhu, S. Wei, L. Zhang, Y. Mao, J. Ryu, A. B. Karki, D. P. Young, Z. Guo // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 342–348. – DOI: 10.1039/c0jm02090g

2. Kamat P. V. Graphene_based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support // J. Phys. Chem. Letters. -2010. - Vol. 1. - P. 520-527.

3. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal / V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J. W. Lee, I. C. Hwang, K. S. Kim // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4. – P. 3979–3986. – DOI: 10.1021/nn1008897

4. Electronic spin transport and spin procession in single graphene layers at room temperature / N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, B. J. Van Wees // Nature. – 2007. – Vol. 448. – P. 571–574. – DOI: 10.1038/nature06037

 Structure state and magnetic propeties of multilayer graphene/Fe composites / A. E. Teplykh, S. G. Bogdanov, E. G. Gerasimov, P. B. Terentev, A. V. Korolev, V. E. Fedorov, V. G. Makotchenko, Gerasimov E.G. et al. / Structural state of nanocomposites based on highly exfoliated graphite and 3d-transition metals



N. G. Naumov, B. D. Kampbell, A. N. Pirogov // Phys. Met. Met. – 2016 – Vol. 117, no. 2. – P. 22–29. – DOI: 10.7868/S001532301602011X

6. The synthesis and properties of highly exfoliated graphites from fluorinated graphite intercalation compounds / V. G. Makotchenko, E. D. Grayfer, A. S. Nazarov, S.-J. Kim, V. E. Fedorov // Carbon. – 2011. – Vol. 49. – P. 3233–3241. – DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.049.

7. Structural state of expanded graphite prepared from intercalation compounds / A. E. Teplykh,
S. G. Bogdanov, Yu. A. Dorofeev, A. N. Pirogov, Yu. N. Skryabin, V. G. Makotchenko, A. S. Nazarov,
V. E. Fedorov // Crystallography Reports. - 2006. - Vol. 51, Suppl. 1. - P. S62–S66. - DOI: 10.1134/S1063774506070108