

DREAM

<http://dream-journal.org>

ISSN 2410-9908

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5

Diagnostics, Resource and Mechanics
of materials and structures



5, 2016
September-October

<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)

Elena E. Verstakova, editor of the English translation
Irina M. Tsiklina, editor of Russian texts
Ekaterina V. Blashchanevich, associate editor
Lyubov N. Lobova, associate editor
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)
Матвеев 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
Блащаневич Екатерина Владимировна – помощник редактора
Лобова Любовь Николаевна – помощник редактора
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**

Vykhodets V. B., Kurennykh T. E. Solubility of deuterium in alumina nanopowders.	6
Degtyarev M. V., Chashchukhina T. I., Voronova L. M. Grain growth in dynamically recrystallized copper during annealing above and below the temperature of thermally activated nucleation.	15
Nosov A. P., Gribov I. V., Moskvina N. A., Druzhinin A. V., Osotov V. I., Bepalov V. A., Loginov B. A. Magnetoelectric sensors of magnetic field based on laminated structures with composite magnetostrictive layers.	30
Zalazinsky A. G., Kryuchkov D. I., Nesterenko A. V., Titov V. G. Optimizing the composition of a composite to be pressed from a noncompact titanium-based raw material.	39
Makarov A. V., Davydova N. A., Malygina I. Yu., Lyzhin V. V., Korshunov L. G. Improving the thermal stability and heat wear resistance of carburized chromium-nickel steel by nanostructuring frictional treatment.	49
Karkina L. E., Kuznetsov A. R., Karkin I. N. Ultimate theoretical strength of cementite in the (100), (010) and (001) planes.	67

**СОДЕРЖАНИЕ**

Выходец В. Б., Куренных Т. Е. Растворимость дейтерия в нанопорошках оксида алюминия.	6
Дегтярев М. В., Чашухина Т. И., Воронова Л. М. Рост зерна в динамически рекристаллизованной меди при отжиге выше и ниже температуры термоактивированного зарождения.	15
Носов А. П., Грибов И. В., Н. А. Москвина, А. В. Дружинин, В. И. Осотов, Беспалов В. А., Логинов Б. А. Магнитоэлектрические датчики магнитного поля на основе ламинатных структур с композитными магнитострикционными слоями.	30
Залазинский А. Г., Крючков Д. И., Нестеренко А. В., Титов В. Г. Оптимизация состава прессования композита из некомпактного титансодержащего сырья.	39
Макаров А. В., Давыдова Н. А., Малыгина И. Ю., Лыжин В. В., Коршунов Л. Г. Повышение теплостойкости и сопротивления тепловому изнашиванию цементированной хромоникелевой стали наноструктурирующей фрикционной обработкой.	49
Карькина Л. Е., Кузнецов А. Р., Карькин И. Н. Предельная теоретическая прочность цементита в плоскостях (100), (010) и (001).	67



SOLUBILITY OF DEUTERIUM IN ALUMINA NANOPOWDERS

V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh

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

*Corresponding author. E-mail: kurennykh@imp.uran.ru, address for correspondence: 18, ul. S. Kovalevskoy, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 378 38 46; fax: +7 343 374 52 44

The paper presents data on the effect of surface oxygen deficiency in nanoparticles on the catalytic properties of oxide nanopowders. Data on the interaction of nanopowders with gaseous hydrogen are the test modeling catalytic properties. Alumina nanopowders synthesized using laser evaporation of a ceramic target dissolve deuterium during their annealing in gaseous deuterium. It is only the surface atomic layer of nanoparticles with very large oxygen deficiency that has the ability to dissolve deuterium. Oxygen deficiency and deuterium solubility are adjustable properties of nanoparticles. They can be changed by annealing nanopowders in oxygen. Stoichiometric alumina virtually does not dissolve deuterium. A technological scheme is proposed for synthesizing oxide nanopowders with controllable surface oxygen deficiency, physical-chemical and functional properties.

Keywords: deuterium, alumina nanopowder, catalytic properties, oxygen nonstoichiometry, nuclear reaction analysis.

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.006-014

References

1. Vykhodets V.B., Jarvis E., Kurennykh T.E., Davletshin A.E., Obukhov S.I., Beketov I.V., Samatov O.M., Medvedev A.I. Extreme deviations from stoichiometry in alumina nanopowders. *Surface Science*, 2014, vol. 630, pp. 182–186. DOI: 10.1016/j.susc.2014.08.009.
2. Vykhodets V.B., Jarvis E., Kurennykh T.E., Beketov I.V., Obukhov S.I., Samatov O.M., Medvedev A.I., Davletshin A.E., Whyte T. Inhomogeneous depletion of oxygen ions in oxide nanoparticles. *Surface Science*, 2016, vol. 644, pp. 41–147. DOI: 10.1016/j.susc.2015.10.011.
3. Jarvis E.A.A., Carter E.A. Metallic Character of the $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)-(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R} \pm 9^\circ$ Surface Reconstruction. *J. Phys. Chem B*, 2001, vol. 105, iss. 18, pp. 4045–4052. DOI: 10.1021/jp003587c.
4. French T.M., Somorjai Gabor A. Composition and surface structure of the (0001) face of α -alumina by low-energy electron diffraction. *J. Phys. Chem.*, 1970, vol. 74, no. 12, pp. 2489–2495.
5. Sundaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N., Siddesh U., Rao C. N. R. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, iss. 16, pp. 161306(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.74.161306.
6. Sudakar C., Kharel P., Suryanarayanan R., Thakurc J.S., Naikd V.M., Naika R., Lawes G. Room temperature ferromagnetism in vacuum-annealed TiO_2 thin films. *JMMM*, 2008, vol. 320, iss. 5, pp. L31–L36. DOI: 10.1016/j.jmmm.2007.07.026.
7. Hong N., Sakai J., Poirot N., Brisé V. Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, iss. 13, pp. 132404. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.132404.
8. Coey J.M.D. High-temperature ferromagnetism in dilute magnetic oxides. *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, iss. 10, part 2, pp. 10D313. DOI: 10.1063/1.1849054.
9. Venkatesan M., Fitzgerald C.B., Coey J.M.D. Unexpected magnetism in a dielectric oxide. *Nature*, 2004, vol. 430, iss. 7000, pp. 630. DOI: 10.1038/430630a.



10. Dutta P., Seehra M.S., Zhang Y., Wender I. Nature of magnetism in copper-doped oxides: ZrO_2 , TiO_2 , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , and ZnO . *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 103, iss. 7, pp. 07D104. DOI: 10.1063/1.2830555/.
11. Coey J.M.D., Venkatesan M., Stamenov P., Fitzgerald C.B., Dorneles L.S. Magnetism in hafnium dioxide. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, iss. 2, pp. 024450. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.024450.
12. Vykhodets V.B., Klotsman S.M, Levin A.D. Oxygen diffusion in alpha Titanium. 2. Calculation of concentrational profile of impurity by nuclear microanalysis. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1987, vol.64, iss. 5, pp. 920–923.



Подана в журнал: 24.10.2016
УДК 544.6:544.16:539.2:517.958
DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.006-014

РАСТВОРИМОСТЬ ДЕЙТЕРИЯ В НАНОПОРОШКАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В. Б. Выходец, Т. Е. Куренных*

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: kurennykh@imp.uran.ru, адрес для переписки: 620990, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Россия. Телефон: +7 343 378–38–46; факс: +7 343 374–52–44

В работе получены данные о влиянии поверхностного кислородного дефицита в наночастицах на каталитические свойства оксидных нанопорошков. Тестом, моделирующим каталитические свойства, были данные о взаимодействии нанопорошков с газообразным водородом. Нанопорошки оксида алюминия, синтезированные с помощью технологии лазерного испарения керамической мишени, растворяют дейтерий при их отжиге в газообразном дейтерии. Способностью растворять дейтерий обладает только поверхностный атомный слой наночастиц, в котором имеет место дефицит кислорода в сравнении со стехиометрией. Дефицит кислорода и растворимость дейтерия являются регулируемыми свойствами наночастиц. Они могут быть изменены при отжиге нанопорошков в кислороде. Оксид алюминия стехиометрического состава практически не растворяет дейтерий. Предложена технологическая схема, в рамках которой могут быть синтезированы оксидные нанопорошки с регулируемым поверхностным кислородным дефицитом, физико-химическими и функциональными свойствами.

Ключевые слова: дейтерий, нанопорошок, каталитические свойства, кислородная нестехиометрия, ядерный микроанализ, оксид алюминия.

1. Введение

Оксидные нанопорошки являются важными функциональными материалами, они широко применяются в машиностроении, катализе, медицине, химических и электрохимических устройствах, атомной, ядерной и водородной энергетике. В настоящее время мировое производство оксидных нанопорошков превышает 100 тыс. тонн. В связи с этим, актуальными задачами являются исследование свойств оксидных нанопорошков и разработка стратегии их применения в технике. Традиционно наиболее важными свойствами порошков являются их химический и фазовый состав, а также средний размер наночастиц. Именно эти характеристики в основном учитываются в стратегии применения нанопорошков. В то же время в последнее время появились данные, свидетельствующие о том, что концентрация кислорода в приповерхностной области кристаллической решетки оксидов ниже, чем в регулярной решетке [1, 2]. По результатам этих работ толщина дефицитного по кислороду слоя незначительна, она сопоставима с размером атома. Такого типа информация представляет большой интерес для физики и химии поверхности и для многих приложений, связанных с электронными, магнитными, каталитическими и другими свойствами оксидов. Особенно она актуальна для оксидных наночастиц, поскольку на их поверхности расположена большая доля атомов системы. Отклонение от стехиометрии в поверхностном атомном слое оксидных наночастиц может оказывать сильное влияние на свойства оксидных нанопорошков и, как следствие, на стратегию их применения. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют экспериментальные данные, свидетельствующие о чувствительности каких-либо физико-химических и функциональных свойств оксидных нанопорошков к поверхностному кисло-



родному дефициту, а также сведения об использовании этого эффекта в практических приложениях.

Имеющаяся в литературе информация о структуре и свойствах дефицитного по кислороду поверхностного слоя в оксидах, в том числе в наночастицах, очень ограничена [3–11]. Объективно получение таких данных с помощью многих традиционных методик, например рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, осложнено из-за очень малой толщины дефицитного по кислороду слоя. Самостоятельный интерес представляют также данные о влиянии поверхностного кислородного дефицита на функциональные свойства нанопорошков. В связи с этим основной задачей настоящей работы было получение данных о влиянии поверхностного кислородного дефицита в наночастицах на каталитические свойства оксидных нанопорошков. Тестом, моделирующим каталитические свойства, были данные о взаимодействии нанопорошков с газообразным водородом. Предметом исследования была растворимость дейтерия в нанопорошках оксида алюминия. Выбор объекта исследования определялся тем, что нанопорошки оксида алюминия широко применяются в технике, и в литературе имеются данные о поверхностном кислородном дефиците в наночастицах этого материала [1, 3]. Использование дейтерия было обусловлено тем, что он является малораспространенным изотопом водорода, поэтому легко было исключить неконтролируемое поступление в образцы атомов водорода из окружающей атмосферы.

2. Образцы и методики

Исследование проведено на нанопорошках диоксида алюминия, синтезированных с помощью технологии лазерного испарения керамической мишени. Подробное описание методик синтеза и результатов исследования нанопорошков представлено в работе [1]. Здесь приведем только данные, которые принимались во внимание при выполнении данной работы. Кислородная подсистема нанопорошков была обогащена малораспространенным изотопом ^{18}O , т.е. порошки имели состав $\text{Al}^{16}\text{O}_x^{18}\text{O}_y$. С помощью методики ядерного микроанализа были проведены измерение средних концентраций изотопов ^{16}O и ^{18}O в нанопорошках. Эти исследования показали, что значения индекса y , характеризующего содержание изотопа ^{18}O в кристаллической решетке наночастиц, при возрастании удельной поверхности S в диапазоне от 55 до 267 m^2/g сильно уменьшались, почти в 2 раза. Соответствующая зависимость $y(S)$ была линейной.

Такие данные свидетельствовали о наличии кислородного дефицита в оксидных наночастицах к моменту завершения высокотемпературного синтеза и о локализации дефицита в тонком наружном слое наночастиц. Его толщина была оценена из данных по $y(S)$ и составила 0,37 нм. Кислородный индекс $x(S)$, характеризующий содержание изотопа ^{16}O в порошках, в отличие от $y(S)$ практически не зависел от S . Это означало, что после завершения высокотемпературного синтеза, т.е. при остывании и хранении порошков протекали процессы, во время которых атомы ^{16}O поступали в нанопорошки из окружающей атмосферы. В общем случае это могли быть процессы окисления тонкого поверхностного слоя наночастиц, а также хемосорбция и адсорбция наночастицами кислородосодержащих молекул.

Таким образом, в работе [1] были зарегистрированы два отличающихся друг от друга состояния наночастиц оксида алюминия. Первое из них является термодинамически равновесным при высокой температуре и реализуется к моменту завершения высокотемпературного синтеза. В этом состоянии имеет место очень большой дефицит кислорода в поверхностном атомном слое кристаллической решетки наночастиц и не исключено, что атомы кислорода вообще отсутствуют в поверхностном слое. Второе состояние является низкотемпературным, оно сформировалось в процессе остывания наночастиц после высокотемпературного синтеза и их взаимодействия с окружающей атмосферой. Кислородный дефицит в кристаллической решетке наночастиц в этом состоянии неизвестен, и в литературе отсутствуют методики для его измерения. Это связано с отсутствием данных о чувствительности физико-



химических свойств нанопорошков к кислородному дефициту. Поскольку при остывании наночастиц происходило поступление атомов ^{16}O в нанопорошки, можно предполагать, что в поверхностном слое наночастиц при комнатной температуре присутствуют кислородные вакансии или другие точечные дефекты и что кислородный дефицит в низкотемпературном состоянии меньше, чем в высокотемпературном.

Высокотемпературное состояние вряд ли представляет интерес для практических приложений, и предметом исследований в настоящей работе было взаимодействие с дейтерием порошков в низкотемпературном состоянии.

Отжиги порошков в дейтерии и кислороде, обогащенном на 80 % изотопом ^{18}O , проводили при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Существенно понизить температуру отжигов не представлялось возможным, поскольку при более низких температурах, например при $200\text{ }^\circ\text{C}$, порошки практически не взаимодействовали с газами. Это связано, вероятно, с тем, что при температурах ниже $400\text{ }^\circ\text{C}$ скорость поверхностных реакций, например диссоциации молекул D_2 и O_2 , была низкой и лимитировала скорость поступления атомов D и O в наночастицы. Отжиги проводили в кварцевой трубе. Она размещалась внутри массивного металлического цилиндра. В этих условиях градиент температуры в зоне расположения образцов практически отсутствовал. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары с точностью $1\text{ }^\circ\text{C}$. Продолжительность отжигов была 1 ч. Время, необходимое для достижения температуры отжига, составляло 10 мин, а время охлаждения образцов до комнатной температуры 1 мин. Отжиги в дейтерии проводили при давлении 0,6 атм, а в кислороде – при 0,3 атм. Значительных изменений фазового состава порошков при отжигах не происходило. Удельная поверхность порошков при отжигах уменьшалась не очень сильно, и это обстоятельство при обсуждении результатов во внимание не принималось. Максимальное изменение удельной поверхности составляло 1,5 раза.

Средние концентрации изотопа ^2H в порошках определялись с помощью методики ядерного микроанализа на 2 MV ускорителе Ван де Граафа. Для проведения измерений частицы нанопорошков оксида впрессовывались в индиевую пластину. Измерения с помощью резерфордовского обратного рассеяния показали, что в зоне анализа, глубина которой была около 1 мкм, атомы индия отсутствовали. Для измерения концентрации изотопа ^2H использовалась реакция $^2\text{H}(d,p)^3\text{H}$ при энергии дейтронов 650 кэВ. Диаметр первичного пучка дейтронов составлял 1 мм. В наших экспериментах на ускорителе в зоне анализа находилось не менее 1012 частиц нанопорошка, это обеспечивало корректное измерение средних для ансамбля наночастиц концентраций дейтерия. Регистрация продуктов ядерных реакций проводилась с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора диаметром около 10 мм, угол регистрации был 160° . Доза облучения, т.е. число частиц первичных пучков, падающих на образец, определялась с помощью вторичного монитора, статистическая погрешность в этих измерениях была около 0,5 %.

При математической обработке спектров продуктов ядерных реакций использовалась приближенная процедура [12] сравнения спектров от исследуемых образцов и эталонного образца с постоянной по глубине концентрацией дейтерия. Систематическая ошибка в измерении концентраций, связанная с использованием приближенной процедуры, не превышала 1 %. Образцом-эталонном при измерении концентрации дейтерия был дейтерид ZrCr_2D_4 . Среднеквадратичные ошибки при измерениях концентрации изотопа ^2H составляли от 2 до 6 %.

3. Результаты и обсуждение

При исследовании взаимодействия нанопорошков с дейтерием было установлено, что микропорошок оксида алюминия, имеющий удельную поверхность около $2\text{ м}^2/\text{г}$, практически не растворял дейтерий. Литературные данные по растворимости водорода и дейтерия в оксиде алюминия отсутствуют. После отжигов в дейтерии мы регистрировали очень низкие



концентрации дейтерия в микропорошке Al_2O_3 – менее 0,1 ат. %. Присутствие дейтерия в небольших количествах в микропорошке было обусловлено имплантацией ионов дейтерия в образцы при использовании реакции ${}^2\text{H}(\text{d},\text{p}){}^3\text{H}$ для измерения концентрации дейтерия с помощью методики ядерного микроанализа.

В то же время нанопорошки поглощали значительные количества дейтерия при их отжиге в газообразном дейтерии, соответствующие данные приведены на рис. 1 и 2. Из них видно, что концентрация дейтерия Cd возрастала при увеличении удельной поверхности порошков S . Об этом свидетельствовали зависимости $Cd(S)$ на рис. 2, а также спектры продуктов ядерных реакций, представленные на рис. 1. Параметром, зависящим от концентрации дейтерия в нанопорошках, является высота спектра реакции ${}^2\text{H}(\text{d},\text{p}){}^3\text{H}$, на рис. 1 она возрастала при увеличении S . На основании полученных результатов по взаимодействию микро- и нанопорошков оксида алюминия с газообразным дейтерием можно заключить, что способностью поглощать дейтерий из газовой фазы обладает только дефицитный по кислороду поверхностный слой наночастиц.

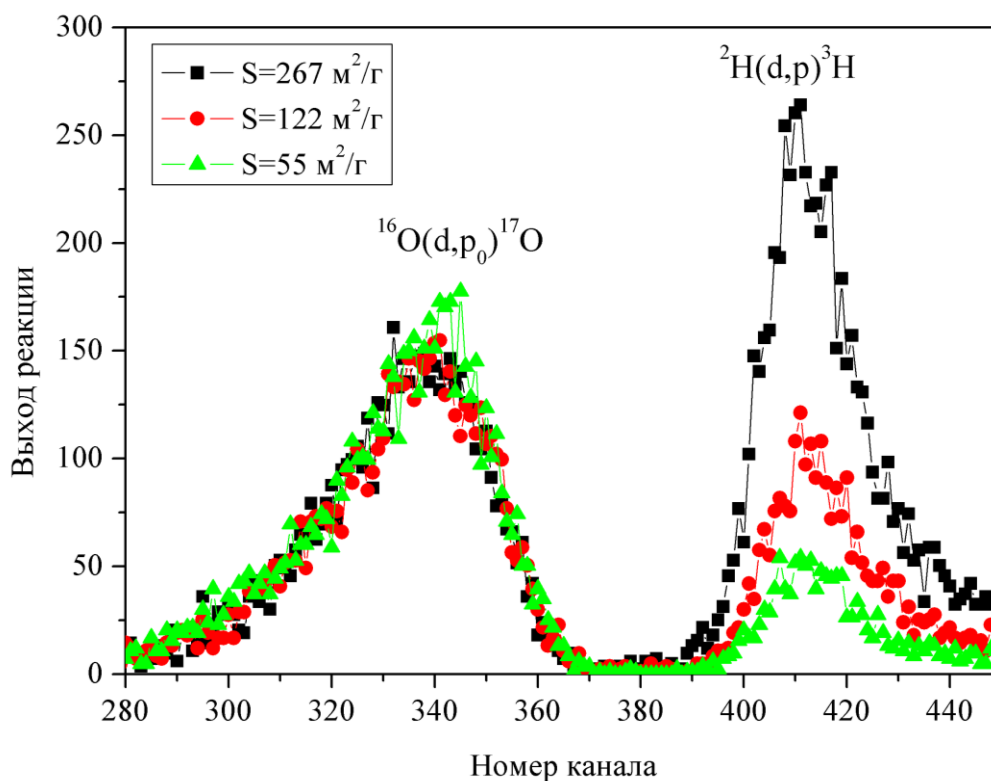


Рис. 1. Спектры продуктов ядерных реакций, полученные при облучении нанопорошков $\text{Al}^{16}\text{O}_x{}^{18}\text{O}_y$ дейтронами с энергией 650 кэВ. Дозы облучения всех порошков были одинаковыми

Отметим также две особенности спектров, приведенных на рис. 1. Форма спектров для реакции ${}^2\text{H}(\text{d},\text{p}){}^3\text{H}$ соответствовала образцам с постоянной по глубине концентрацией дейтерия. Этот результат не противоречит заключению о локализации атомов дейтерия в поверхностном слое наночастиц, поскольку толщина этого слоя была много меньше линейного размера наночастиц и разрешения методики ядерного микроанализа по глубине в образце. В нашем случае [1] толщина дефицитного по кислороду слоя составляет примерно 0,4 нм, размер наночастиц был в интервале от 3 до 15 нм, а разрешение методики по глубине – не лучше 50 нм. Кроме того, спектры реакции ${}^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1){}^{17}\text{O}$ на рис.1 практически совпадали для порошков с различной удельной поверхностью, что связано с примерно одинаковой концентрацией изотопа ${}^{16}\text{O}$ во всех нанопорошках.



Таким образом, в работе впервые были получены данные о влиянии поверхностного кислородного дефицита в оксидных наночастицах на одно из важных функциональных свойств нанопорошков. Таким свойством является растворимость дейтерия в нанопорошках, которую можно рассматривать как параметр, характеризующий каталитические свойства материала. Этот результат представляет интерес не только для катализа. В разд. 2 отмечалось, что из-за отсутствия данных о чувствительности каких-либо физико-химических свойств нанопорошков к кислородному дефициту до настоящего времени не были разработаны методики и подходы для измерения поверхностного кислородного дефицита в кристаллической решетке оксидных наночастиц. Результаты этой работы показывают, что эта задача может быть решена посредством измерения растворимости дейтерия в нанопорошках. Этот вопрос нуждается в дополнительных исследованиях. В них, в частности, должны быть получены экспериментальные и теоретические данные о взаимодействии с дейтерием кислородных вакансий и других точечных дефектов, ответственных за поверхностный кислородный дефицит в оксидных наночастицах.

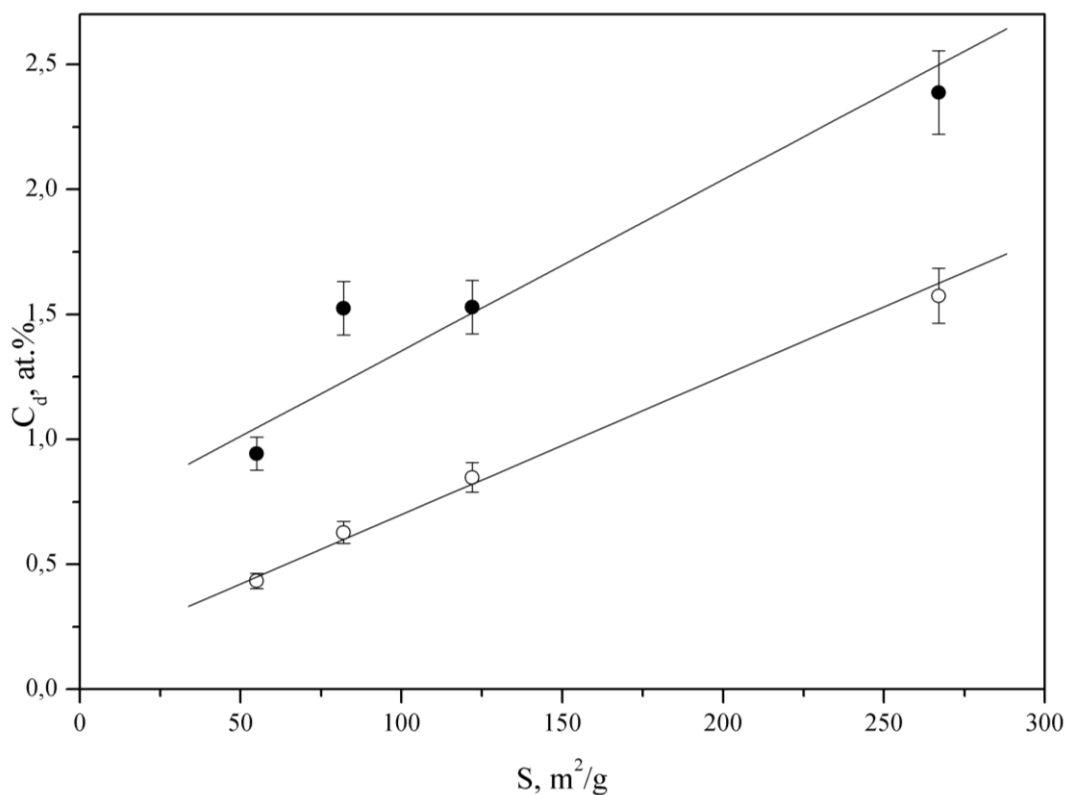


Рис.2. Зависимость средней концентрации дейтерия C_d от удельной поверхности S в нанопорошках оксида алюминия: ● – после отжига в D_2 при $400\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 0,6\text{ атм}$; ○ – после отжига в D_2 при $400\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 0,6\text{ атм}$ и последующего отжига в ^{18}O при $400\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 0,3\text{ атм}$

Как отмечалось во введении, в настоящее время эффект поверхностного кислородного дефицита в оксидных наночастицах практически не принимается во внимание в стратегии применения нанопорошков. Результаты этой работы позволяют сформировать подход к синтезу и обработке оксидных нанопорошков, в рамках которого эффект поверхностного кислородного дефицита будет использован для получения оксидных порошков с регулируемыми свойствами. Он основан на следующих соображениях. В наших работах [1,2] было показано, что при высокотемпературном синтезе нанопорошков с помощью технологии лазерного испарения керамической мишени формируются наночастицы с очень большим дефицитом кислорода в поверхностном атомном слое. При остывании и хранении нанопорошков происходит взаимодействие наночастиц с окружающей атмосферой. При этом взаимодействии кис-



лородный дефицит уменьшается, изменяются состав и структура поверхностного слоя и функциональные свойства нанопорошков. По данным этой работы могут быть получены оксидные нанопорошки, которые растворяют дейтерий, причем растворимость дейтерия является регулируемым свойством, что видно из рис. 2, где представлены данные о растворимости дейтерия в нанопорошках оксида алюминия до и после отжига образцов в кислороде. Этот результат показывает, что в принципе может быть получен широкий спектр структур поверхностного слоя наночастиц, если обеспечить контролируемые и регулируемые условия охлаждения порошков после синтеза, а также проводить отжиги порошков в кислороде после завершения синтеза. Это направление исследований, по нашему мнению, является перспективным для синтеза оксидных нанопорошков с различными электрическими, магнитными, каталитическими и другими функциональными свойствами.

4. Заключение

- Нанопорошки оксида алюминия, синтезированные с помощью технологии лазерного испарения керамической мишени, растворяют дейтерий при их отжиге в газообразном дейтерии.
- Способностью растворять дейтерий обладает только поверхностный атомный слой наночастиц, в котором имеет место дефицит кислорода в сравнении со стехиометрией. Дефицит кислорода и растворимость дейтерия являются регулируемыми свойствами наночастиц. Они могут быть изменены при отжиге нанопорошков в кислороде. Оксид алюминия стехиометрического состава практически не растворяет дейтерий.
- Предложена технологическая схема, в рамках которой могут быть синтезированы оксидные нанопорошки с регулируемым поверхностным кислородным дефицитом, физико-химическими и функциональными свойствами.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта УрО РАН №15-17-2-10 при частичной поддержке РФФИ (проект №15-03-06617).

Литература

1. Extreme deviations from stoichiometry in alumina nanopowders / V. B. Vykhodets, E. Jarvis, T. E. Kurennykh, A. E. Davletshin, S. I. Obukhov, I. V. Beketov, O. M. Samatov, A. I. Medvedev // *Surface Science*. – 2014. – Vol. 630. – P. 182–186. – DOI: 10.1016/j.susc.2014.08.009.
2. Inhomogeneous depletion of oxygen ions in oxide nanoparticles / V. B. Vykhodets, E. Jarvis, T. E. Kurennykh, I. V. Beketov, S. I. Obukhov, O. M. Samatov, A. I. Medvedev, A. E. Davletshin, T. Whyte // *Surface Science*. – 2016. – Vol. 644. – P. 141–147. – DOI: 10.1016/j.susc.2015.10.011.
3. Jarvis E. A. A., Carter E. A. Metallic Character of the $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)-(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{R} \pm 9^\circ$ Surface Reconstruction // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – Vol. 105, iss. 18. – P. 4045–4052. DOI: 10.1021/jp003587c.
4. French T. M, Somorjai Gabor A. Composition and surface structure of the (0001) face of α -alumina by low-energy electron diffraction // *J. Phys. Chem.* – 1970. – Vol. 74, no. 12. – P. 2489–2495.
5. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides / A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C. N. R. Rao // *Phys. Rev. B*. – 2006. – Vol. 74, iss. 16. – P. 161306(R). – DOI: 10.1103/PhysRevB.74.161306.



6. Room temperature ferromagnetism in vacuum-annealed TiO₂ thin films / C. Sudakar, P. Kharel, R. Suryanarayanan, J. S. Thakurc, V. M. Naikd, R. Naika, G. Lawes // JMMM. – 2008. – Vol. 320, iss. 5. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2007.07.026.
7. Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films / N. Hong, J. Sakai, N. Poirot, V. Brisé // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73, iss. 13. – P. 132404. – DOI: 10.1103/PhysRevB.73.132404.
8. Coey J. M. D. High-temperature ferromagnetism in dilute magnetic oxides // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97, iss. 10, part 2. – P. 10D313. – DOI: 10.1063/1.1849054.
9. Venkatesan M., Fitzgerald C. B., Coey J. M. D. Unexpected magnetism in a dielectric oxide // Nature. – 2004. – Vol. 430, iss. 7000. – P. 630. – DOI: 10.1038/430630a.
10. Nature of magnetism in copper-doped oxides: ZrO₂, TiO₂, MgO, SiO₂, Al₂O₃, and ZnO / P. Dutta, M. S. Seehra, Y. Zhang, I. Wender // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol.103, iss. 7. – P. 07D104. – DOI: 10.1063/1.2830555/.
11. Magnetism in hafnium dioxide / J. M. D. Coey, M. Venkatesan, P. Stamenov, C. B. Fitzgerald, L. S. Dorneles // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 024450. – DOI: 10.1103/PhysRevB.72.024450.
12. Vykhodets V. B., Klotsman S. M, Levin A. D. Oxygen diffusion in α-Ti. II. The calculation of the concentration profile of impurities in the nuclear microanalysis // *Fizika Metallov i Metallovedenie*. – 1987. – Vol.64, iss. 5. – P. 920–923.



GRAIN GROWTH IN DYNAMICALLY RECRYSTALLIZED COPPER DURING ANNEALING ABOVE AND BELOW THE TEMPERATURE OF THERMALLY ACTIVATED NUCLEATION

M. V. Degtyarev, T. I. Chashchukhina, L. M. Voronova*

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

* Corresponding author: e-mail: highpress@imp.uran.ru; address for correspondence: ul. S. Kovalevskoi 18, Ekaterinburg, 620990 Russia. Tel.: +7 (343) 378 38 18

The effect of dynamic recrystallization on the change of the structure of copper (99.97 %), deformed by the "shear under pressure" and ECAP methods, during subsequent heating is studied. It is shown that different conditions of deformation of copper provide varying degrees of dynamic recrystallization, dynamic recovery and strain hardening. A submicrograin structure fails to be formed after primary recrystallization is completed. Dynamic recrystallization leads to the formation of the coarsest grain (15–20 μm) and size heterogeneous structure during subsequent recrystallization at 100 °C (below the temperature of thermally activated nucleation in moderately deformed copper). Heating at temperatures ranging between 150 °C and 400 °C (above the temperature of thermally activated nucleation) leads to the formation of finer grains in the fully recrystallized material. In samples with a partially dynamically recrystallized structure the grain size changes insignificantly. The finest grain with an average size of 4–7 μm is formed after short-time annealing at 300 °C.

Keywords: severe plastic deformation, copper, temperature-compensated strain rate, dynamic recrystallization, static recrystallization, structure.

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.015-029

References

1. Gorelik S.S., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M. *Rekristallizatsiya metallov i splavov* [Recrystallization of Metals and Alloys]. Moscow, MISIS Publ., 2005, 432 p. (In Russian).
2. Voronova L.M., Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I. Recrystallization of the ultradispersed structure of pure iron formed at different stages of the deformation-induced strain hardening. *Physics of Metals and Metallography*, 2007, vol. 104, no. 3, pp. 262–273. DOI: 10.1134/S0031918X07090086.
3. Krasnoperova Yu.G., Degtyarev M.V., Voronova L.M., Chashchukhina T.I. Effect of Annealing Temperature on the Recrystallization of Nickel with Different Ultradisperse Structures. *Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, no. 3, pp. 267–274. DOI: 10.1134/S0031918X16030078.
4. Smirnova N.A., Levit V.I., Pilyugin V.P., Kuznetsov R.I., Degtyarev M.V. Peculiarities of low-temperature recrystallization of nickel and copper. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1986, vol. 62, iss. 3, pp. 566–570.
5. Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Romanova M.Yu., Voronova L.M. Correlation between the copper structure and temperature-rate parameters of pressure-induced shear deformation. *Doklady Physics*, 2004, vol. 49, no. 7, pp. 415–418. DOI: 10.1134/1.1784855.
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 deformation. *Acta Materialia*, 2007, vol. 55, pp. 6039–6050. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.017.
7. Gindin I.A., Lazarev B.G., Starodub J.D., Lazareva M.B. Low-Temperature Recrystallization of Copper Rolled at 77 and 20 K. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1966, vol. 171, no. 3, pp. 552–554.



8. Bykov V.M., Likhachev V.A., Nikonov Yu.A., Serbina L.L., Shibalova L.I. Fragmentation and dynamic recrystallization of copper at large and very large plastic deformations. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1978, vol. 45, no. 1, pp. 163–169.
9. Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I., Nokhrin A.V., Makarov I.M., Malashenko L.M., Kukareko V.A. Anomalous grain growth in nano- and microcrystalline metals produced by equal-channel angular pressing methods. Part I. Structural studies. *Materialovedenie*, 2003, no. 4, pp. 9–17.
10. Kopylov V.I., Makarov I.M., Nesterova E.V., Rybin V.V. Crystallographic analysis of a submicrocrystalline structure obtained by ECA pressing of highly pure copper. *Voprosy materialovedeniya*, 2002, no. 1 (29), pp. 273–278. (In Russian).
11. Amirkhanov N.M., Islamgaliev R.K., Valiev R.Z. Thermal Relaxation and Grain Growth upon Isothermal Annealing of Ultrafine-Grained Copper Produced by Severe Plastic Deformation. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1998, vol. 86, iss. 3, pp. 99–105.
12. Orlova D.K., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Degtyarev M.V., Krasnoperova Yu.G. Effect of impurities on dynamic recrystallization in copper deformed in bridgman anvils. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 5, pp. 90–98. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.090-098. Available at: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_5_2015_Orlova_D.K._et_al._090_098.pdf (accessed 15.09.2016).
13. Shirinkina I.G., Brodova I.G., Astafiev V.V. Thermal stability of the ultrafine AMTs aluminum alloy after high strain-rate deformation. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 5, pp. 72–79. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.072-079. Available at: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_5_2015_Shirinkina_I.G._et_al._072_079.pdf (accessed 13.09.2016).
14. Gusev A.I. *Nanokristallicheskie materialy: metody polucheniya i svoistva* [Nanocrystalline Materials: Production Methods and Properties.]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 1998, 200 p. (In Russian).
15. Pilyugin V.P. *Structural and phase transformations in iron alloys under high pressure deformation*. Ph.D thesis, Ekaterinburg, 1993. (In Russian).
16. Chashchukhina T.I., Degtyarev M.V., Voronova L.M. Effect of Pressure on the Evolution of Copper Microstructure upon Large Plastic Deformation. *Physics of Metals and Metallography*, 2010, vol. 109, iss. 2, pp. 201–209. DOI: 10.1134/S0031918X10020122.
17. Segal V.M., Reznikov V.I., Kopylov V.I., Pavlik L.A., Malyshev V.F. *Protsessy plasticheskogo strukturoobrazovaniya metallov* [Processes of Plastic Structure Formation of Metals]. Minsk, Navuka i tekhnika Publ., 1994, 232 p. (In Russian).
18. Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Kopylov V.I. Establishment of conformity between the true strain, hardness and size of the structural elements of iron and structural steel under severe plastic deformation in different ways. *Fizicheskaya mezhmekhanika*, 2013, vol. 16, no. 6, pp. 71–80. (In Russian).
19. Degtyarev M.V., Voronova L.M., Chashchukhina T.I. Low-temperature recrystallization of pure iron deformed by shear under pressure. *Physics of Metals and Metallography*, 2004, vol. 97, no. 1, pp. 72–81.
20. Frolova N.Yu., Zeldovich V.I., Khomskaya I.V., Kheifets A.E., Shorokhov E.V. Influence of aging and strain on the structure and mechanical properties of chromium-zirconium bronze. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structure*, 2015, iss. 5, pp. 99–108. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.099-108. Available at: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_5_2015_Frolova_N._Yu._et_al._099_108.pdf (accessed 13.09.2016).



Подана в журнал: 22.09.2016
УДК 669.3:539.89
DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.015-029

РОСТ ЗЕРНА В ДИНАМИЧЕСКИ РЕКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ МЕДИ ПРИ ОТЖИГЕ ВЫШЕ И НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ

М. В. Дегтярев, Т. И. Чашухина, Л. М. Воронова*

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: highpress@imp.uran.ru; Адрес для переписки: ул. С.Ковалевской, 18, 620990, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 378–38–18

Исследовано влияние динамической рекристаллизации на изменение при последующем нагреве структуры меди марки М06, деформированной методами «сдвиг под давлением» и РКУП. Показано, что разные условия деформации меди обеспечивают различную степень развития динамической рекристаллизации, динамического возврата и деформационного упрочнения. По завершении первичной рекристаллизации не удается получить субмикрозернистую структуру. Динамическая рекристаллизация приводит к формированию наиболее крупнозернистой (15–20 мкм) и размерно неоднородной структуры при последующей статической рекристаллизации, осуществляемой при 100 °С (ниже температуры термоактивированного зарождения в умеренно деформированной меди). Нагрев в интервале 150–400 °С (выше температуры термоактивированного зарождения) приводит к формированию более мелкого зерна в полностью динамически рекристаллизованном материале и мало меняет размер зерна в образцах с частично динамически рекристаллизованной структурой. Наиболее мелкое зерно средним размером 4–7 мкм формируется после кратковременного отжига при 300 °С.

Ключевые слова: большая пластическая деформация, медь, температурно-скомпенсированная скорость деформации, динамическая рекристаллизация, статическая рекристаллизация, структура.

1. Введение

Условия пластической деформации (температура, скорость, степень деформации) оказывают существенное влияние на развитие как динамической рекристаллизации при деформации, так и статической рекристаллизации при последующем отжиге. В материалах, деформация которых не сопровождается динамической рекристаллизацией, закономерности рекристаллизации при последующем отжиге хорошо изучены [1–3]. В частности установлено, что при создании в результате большой пластической деформации однородной субмикроструктурной (СМК) структуры изменяется кинетика первичной рекристаллизации, что обеспечивает высокую термическую стабильность такой структуры и сохранение высокого комплекса механических свойств, полученных в результате деформации [2]. Еще одно существенное следствие образования СМК структуры при большой пластической деформации – снижение температуры начала рекристаллизации и возможность осуществления так называемой низкотемпературной рекристаллизации, протекающей ниже температуры термоактивированного зарождения в умеренно деформированном материале [4]. Исследования, проведенные на железе и никеле, показали, что в результате низкотемпературной рекристаллизации СМК структуры может сформироваться зерно более крупное, чем при более высокой температуре отжига. Измельчение происходит за счет подключения термоактивированного зарождения [2, 3]. Снижение температуры рекристаллизации после большой пластической



деформации принципиально меняет подход к изучению материалов с низкой гомологической температурой, например меди [5]. Большой деформации меди из-за высокой пластичности посвящено много исследований [6–11]. Обычно эволюцию структуры меди описывают в терминах холодной деформации, когда структура формируется в условиях непрерывного накопления дефектов [9–11]. Если подходить к большой пластической деформации меди, как к горячей деформации, то формирующаяся структура будет определяться не только величиной деформации (ϵ), но и температурно-скомпенсированной скоростью деформации ($\ln Z$) [12]. Этот параметр определяет соотношение процессов накопления дефектов, динамического возврата и динамической рекристаллизации. Ранее на меди с разным содержанием примесей были установлены значения ϵ и $\ln Z$, при которых в структуре в ходе деформации сдвигом под давлением появляются первые центры рекристаллизации ($\epsilon \approx 2$, $\ln Z \leq 42$). Также были определены условия, при которых формируется полностью или частично рекристаллизованная структура ($35 < \ln Z < 38$ и $38 < \ln Z < 42$ соответственно). Образование при динамической рекристаллизации неоднородной структуры позволяет объяснить, почему процесс последующей статической рекристаллизации в меди носит «необычный аномальный» характер, связанный с существенным укрупнением только отдельных зерен [9–11, 13]. Отсутствие закономерностей в развитии рекристаллизации материалов с низкой гомологической температурой не позволяет прогнозировать поведение таких материалов и изменение их свойств при эксплуатации, что обуславливает необходимость исследования термической стабильности таких материалов.

Наиболее распространенными методами получения структуры субмикронного масштаба являются сдвиг под давлением и равноканальное угловое прессование (РКУП) [14]. Считается, что в первом случае активный теплоперенос через массивные наковальни препятствует разогреву образца [15], а при РКУП возможен разогрев до 120 °С [10]. Поэтому в формировании структуры при РКУП существенная роль принадлежит динамическому возврату. Напротив, приложение значительно более высокого, чем при РКУП, внешнего давления в наковальнях Бриджмена затрудняет развитие динамического возврата [16].

Для изучения влияния структурообразующих процессов при деформации на кинетику статической рекристаллизации были выбраны режимы деформации меди, обеспечивающие разную степень развития динамической рекристаллизации: появление первых динамически рекристаллизованных зерен (сдвиг под давлением с углом поворота наковальни 45°), полную динамическую рекристаллизацию структуры (сдвиг под давлением, 5 оборотов наковальни) и сочетание динамической рекристаллизации и динамического возврата (РКУП).

2. Материал и методика

Медь марки М06 (чистотой 99,97 %) для получения ультрадисперсной зеренно-субзеренной структуры деформировали РКУП по режиму «Б» с углом пересечения каналов 90° [17] и числом циклов $N = 16$. Часть деформированного материала рекристаллизовали при 873К, 1ч. После отжига средний размер рекристаллизованного зерна составляет 60 мкм. В дальнейшем отожженные образцы диаметром 5 мм, толщиной 0,3 мм подвергли деформации сдвигом под давлением 6 ГПа с углом поворота наковальни 45° и 5 оборотов. Образцы, деформированные обоими методами, отжигали при 100 °С от 1 до 10 ч, при 150 °С, 200 °С, 300 °С и 400 °С от 3 мин до 1 ч.

Методика расчета истинной деформации при сдвиге под давлением и РКУП обоснована в статье [18]. Скорость деформации при сдвиге составляет $10^{-1} > \dot{\epsilon} > 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, при РКУП $\dot{\epsilon} \sim 1 \text{ с}^{-1}$. В настоящей работе истинная деформация при РКУП составляет $\epsilon = 3,5$. При РКУП происходит неконтролируемый нагрев образца и температура деформации может изменяться от 20 до 120 °С. То есть при РКУП значения $\ln Z$ могут находиться в интервале от 43 до 33. Истинная деформация при сдвиге под давлением зависит от расстояния от центра образца (r) [18]. На середине радиуса образца $r \approx 1,5$ мм параметры деформации составили: для угла



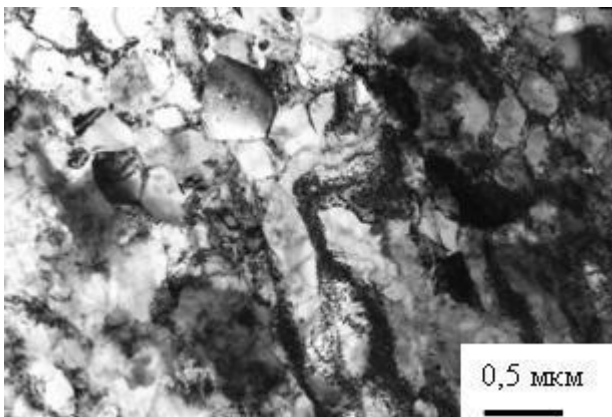
поворота наковальни $45^\circ - e = 3,5$, $\ln Z = 42$, для 5 полных оборотов наковальни $- e = 9,1$ $\ln Z = 38,3$. При сдвиге под давлением экспериментальная погрешность определения величины деформации не превосходила $\pm 0,2$ единицы истинной деформации, а температурно-скоростнокомпенсированной скорости деформации $\Delta \ln Z = \pm 0,5$.

Микротвердость после деформации измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,125Н на полированных шлифах. Нагрузку выбирали исходя из толщины образцов: для корректных измерений толщина образца должна превышать диагональ отпечатка, по крайней мере в 1,5 раза. После сдвига под давлением измерения проводили на расстоянии $1,5 \pm 0,5$ мм от центра образца. Для каждого состояния было проведено не менее 10 измерений микротвердости, коэффициент вариации значений составил около 3 %, что соответствует погрешности 0,03–0,05 ГПа.

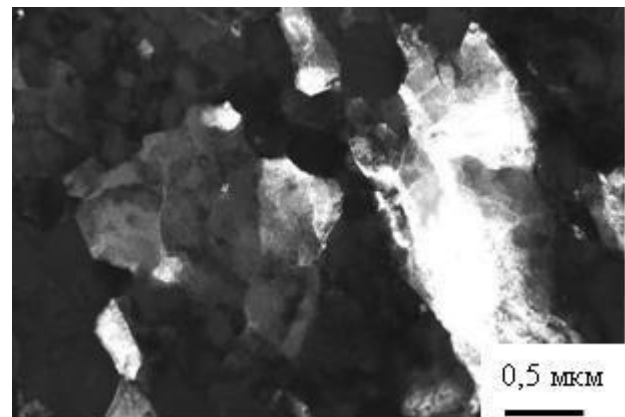
Структуру меди после деформации и отжига исследовали методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ТЕМ и СЭМ соответственно) на приборах JEM 200CX и QUANTA-200 Philips, а также с помощью оптического микроскопа (ОМ) НЕОРНОТ-2 на травленных шлифах. После сдвига под давлением структуру исследовали на расстоянии $1,5 \pm 0,2$ мм от центра образца в плоскости сдвига. После РКУП исследования проводили в плоскости, перпендикулярной направлению последнего сдвига. Размеры рекристаллизованных зерен определяли методом секущих по СЭМ и ОМ изображениям, а размеры микроструктурных элементов и зерен менее 5 мкм прямыми измерениями по ПЭМ изображениям. Строили гистограммы распределения элементов структуры по размерам, определяли средний размер (d_{cp}) и среднеквадратичное отклонение (σ), которое использовали для оценки погрешности. Долю рекристаллизованной структуры определяли по ПЭМ и СЭМ изображениям как долю площади, занятой рекристаллизованными зернами.

3. Результаты и их обсуждение

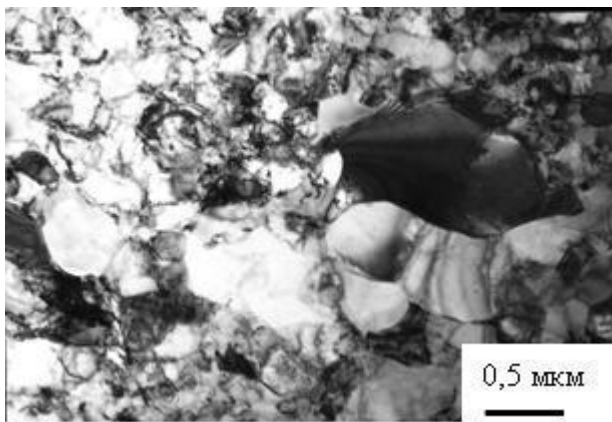
На рис. 1 приведена структура, сформированная в меди после деформации РКУП и сдвигом под давлением. После РКУП и поворота наковальни на 45° достигается одинаковая расчетная истинная деформация ($e = 3,5$), однако благодаря разным условиям деформации существуют различия в структуре и микротвердости. После РКУП микротвердость меди в 1,5 раза превышает микротвердость крупнокристаллического материала, но это упрочнение слабее, чем в результате деформации сдвигом под давлением: 1,10 и 1,25 ГПа соответственно. Видно (рис. 1 а, б), что деформация РКУП не привела к образованию однородной по типу структуры, в ней присутствуют дислокационные ячейки, субзерна и рекристаллизованные зерна, средний размер элементов структуры составляет 0,4 мкм. Структура, созданная при сдвиге под давлением с $e = 3,5$, также неоднородна и содержит такие же составляющие (рис. 1 в, г). Средний размер элементов структуры меньше – 0,3 мкм. Можно сказать, что гистограммы распределения элементов структуры по размерам после РКУП (рис. 2 а) и после сдвига под давлением с $e = 3,5$ (рис. 2 б) похожи: обе гистограммы имеют второй небольшой максимум в области размеров свыше 1,8 мкм (рис. 2 а) и 1,5–1,8 мкм (рис. 2 б) соответственно. Однако эти максимумы образованы разными структурными составляющими: после РКУП это конгломераты субзерен близкой ориентировки и дислокационные ячейки (рис. 1 б), а после сдвига это рекристаллизованные зерна (рис. 1 в). Ранее было показано [6, 16], что в меди после окончания деформации проходит постдинамическая рекристаллизация (ПДР), т.е. зерна размером более 1 мкм, наблюдающиеся в структуре после сдвига под давлением, вероятнее всего результат ПДР и следовательно имеют пониженную дефектность. Согласно температурно-скоростным условиям деформации ($\ln Z = 42$) структура меди при сдвиге под давлением на 45° формируется на стадии частичной ДР, причем доля ДР невелика, т.е. невелико число центров ПДР, а движущая сила ПДР, напротив, высокая. Несмотря на это твердость после РКУП ниже, чем после сдвига под давлением, что может косвенно свидетельствовать о более глубоком протекании возврата в первом случае.



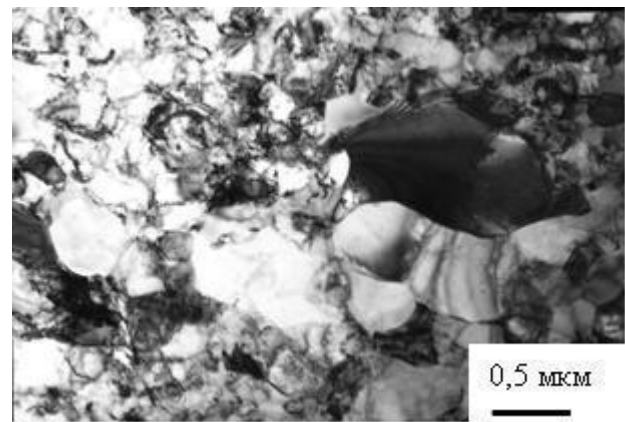
a



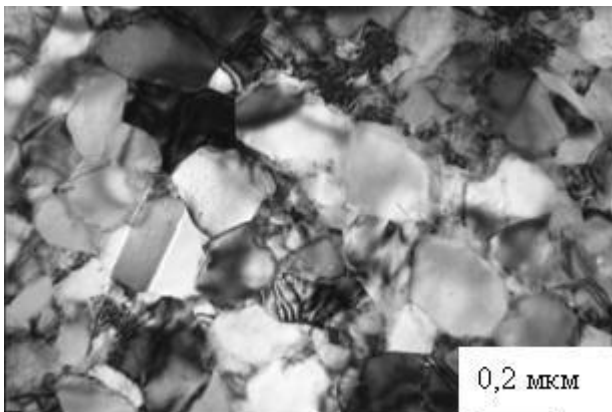
б



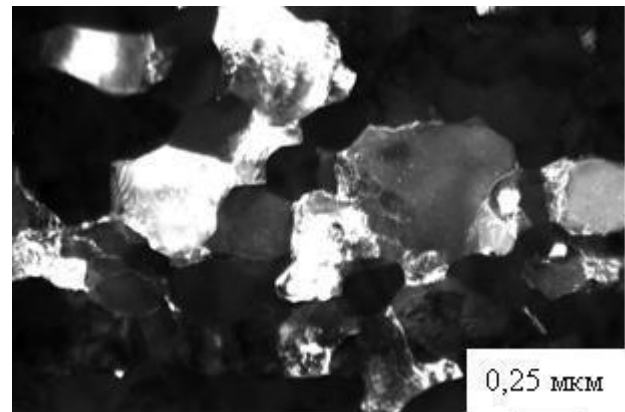
в



г



д



е

Рис. 1. Микроструктура меди после деформации РКУП (*a, б*) и сдвигом под давлением с поворотом наковальни на 45° (*в, г*) и 5 оборотов (*д, е*)

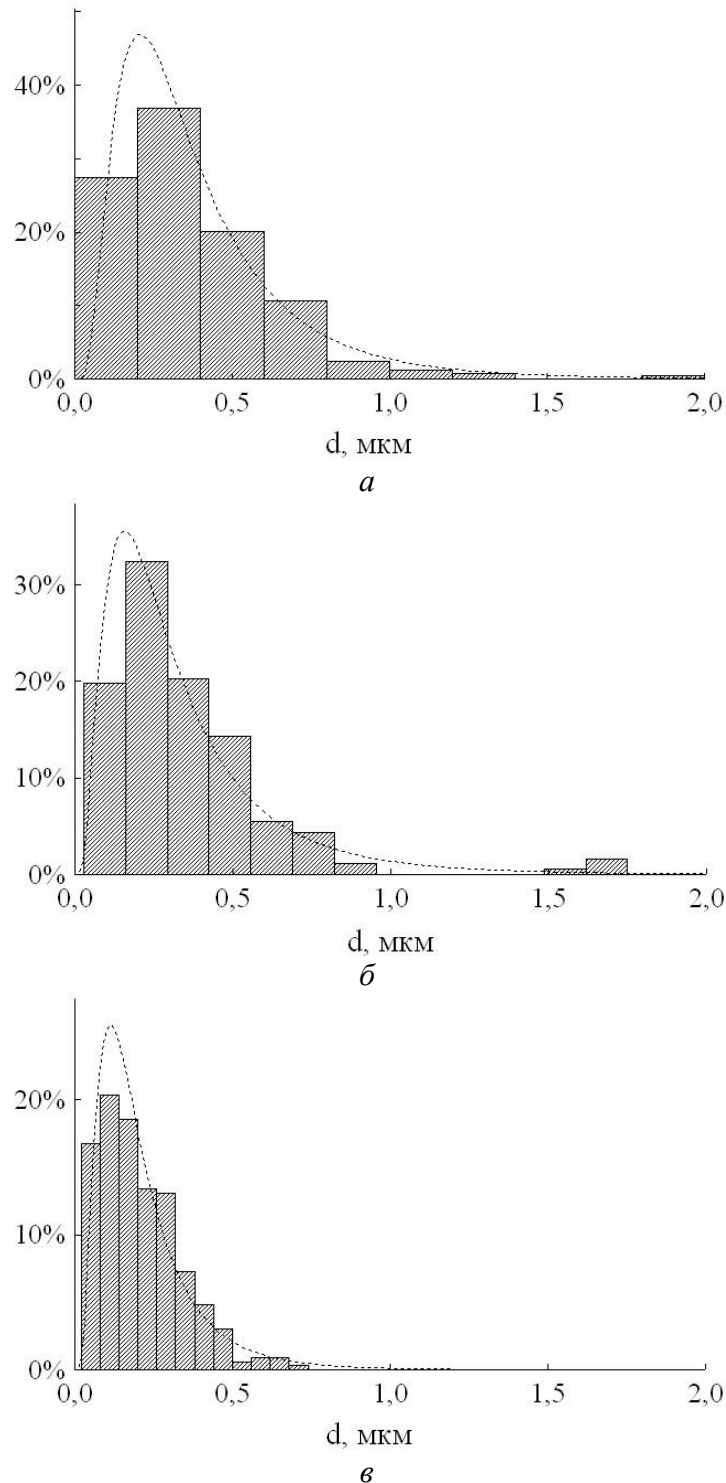


Рис. 2. Распределение элементов структуры по размерам после деформации меди РКУП (а) и сдвигом под давлением с поворотом наковальни на 45° (б) и 5 оборотов (в)

Деформация на 5 оборотов наковальни завершается на стадии полной ДР, и в структуре мы наблюдаем рекристаллизованные зерна (рис. 1 д). Некоторые из них содержат субструктуру (рис. 1 е), что связано с чередованием рекристаллизации и наклепа при деформации на стадии ДР. Интересно, что рекристаллизованные зерна часто имеют близкую ориентировку, что говорит об аксиальной текстуре. Присутствие двойников отжига в некоторых зернах свидетельствует о ПДР, но движущая сила роста зерна невелика. Гистограмма распределения зерен по размерам достаточно узкая, максимальный размер менее 1 мкм



(рис. 2 в). Меньший размер зерна ($d_{cp} = 0,2$ мкм) обуславливает большую микротвердость ($H = 1,55$ ГПа).

В настоящей работе провели отжиги меди при температурах 100, 150, 200, 300 и 400 °С разной длительности. Следует отметить, что согласно данным работы [10] температура рекристаллизации меди М0б составляет 120 °С. Таким образом, статическая рекристаллизация при более низкой температуре возможна только из центров, созданных при деформации (низкотемпературная рекристаллизация), а при отжиге выше этой температуры возможно образование зародышей рекристаллизации термоактивируемым путем, т.е. к центрам, сформированным при деформации, добавятся новые центры рекристаллизации. Следовательно, отжиг при 100 и 150 °С проведен при температурах ниже и вблизи термоактивированного зарождения, а отжиг при 200–400 °С – выше температуры термоактивированного зарождения.

Размер рекристаллизованного зерна определяется соотношением скорости формирования центров и скорости их роста [1]. Измельчить зерно можно, повысив плотность зародышей, способных к росту (увеличением степени деформации и повышением температуры нагрева) и снизив скорость их роста (понижением температуры). Большая пластическая деформация позволяет повысить плотность центров за счет суммирования зародышей, сформировавшихся при деформации и термически активируемых при нагреве. При исследовании чистого железа было показано, что при низкотемпературной рекристаллизации субмикроструктурной структуры формируется термически стабильная субмикроструктурная структура сотового типа, благодаря большой плотности микрокристаллитов и низкой скорости их роста [19].

Центры рекристаллизации до нагрева могут быть созданы за счет ДР – это «чистые» зерна, сформировавшиеся перед окончанием деформации и поэтому имеющие наименьшую дефектность. Плотность центров наибольшая в области полной ДР (5 оборотов), при этом окружающие их зерна имеют разную степень наклепа. Это определяет различную движущую силу роста в разных направлениях. На стадии отдельных ДР зерен (45 градусов) центры рекристаллизации окружены деформированной матрицей с ячеистой структурой и движение границ в разных направлениях равновероятно. Структурные исследования показывают, что после РКУП плотность центров рекристаллизации такая же, как на стадии отдельных ДР зерен, но окружающая матрица имеет преимущественно субзеренную структуру, стабильную при нагреве и в отличие от ячеистой структуры не обеспечивающую градиент плотности дислокаций через высокоугловую движущуюся границу.

На рисунках 3 и 4 приведены кинетические зависимости изменения размера зерна от времени выдержки при исследованных температурах.

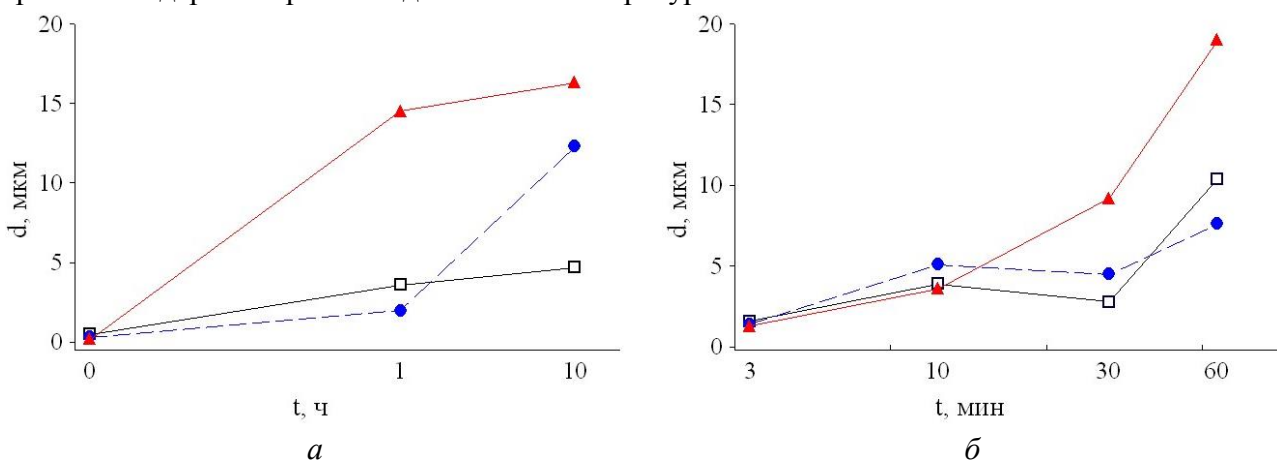


Рис. 3. Кинетические зависимости изменения размера зерна от времени выдержки при 100 (а) и 150 °С (б) после деформации РКУП (□) и сдвигом под давлением с поворотом наковальни на 45° (●) и 5 оборотов (▲)

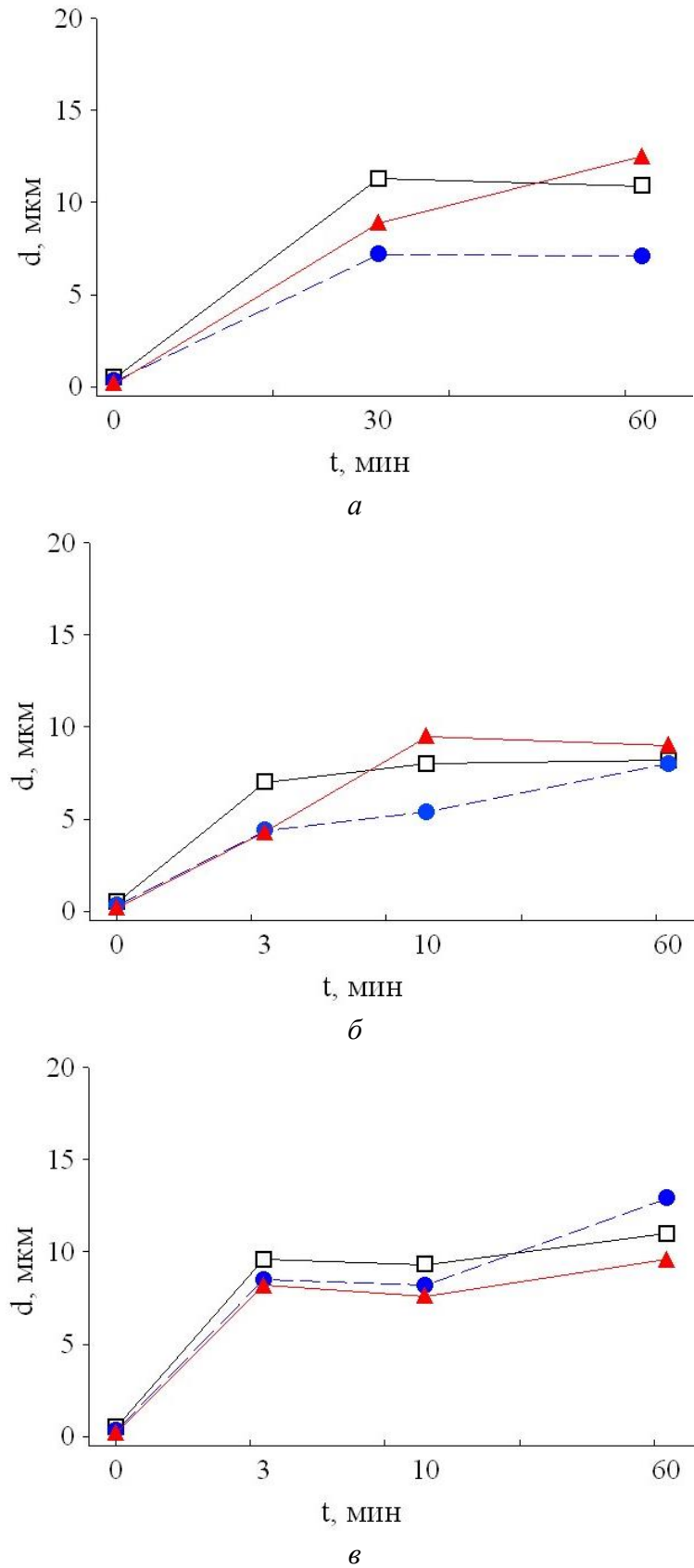


Рис. 4. Кинетические зависимости изменения размера зерна от времени выдержки при 200 (а), 300 (б) и 400 °С (в) после деформации РКУП (□) и сдвигом под давлением с поворотом наковальни на 45° (●) и 5 оборотов (▲)



При всех температурах нагрева независимо от степени протекания ДР в исследованной меди не сохраняется субмикронный размер зерна. Даже в медных сплавах, несмотря на выделение дисперсных частиц, не удается получить субмикрозернистую рекристаллизованную структуру [20]. Наибольшее влияние ДР проявляется при температурах 100 и 150 °С, т.е. когда термоактивированные зародыши отсутствуют, или их количество невелико. После деформации сдвигом под давлением доля «чистых» рекристаллизованных зерен больше, чем после РКУП (рис. 5). Например, после нагрева при 100 °С в течение 10 ч в образцах, деформированных сдвигом под давлением, остается около 10 % нерекристаллизованной структуры, а в образце, деформированном РКУП, рекристаллизованные зерна составляют только 50 % структуры. На рис. 5 видно, что скорость рекристаллизации наибольшая в структуре, претерпевшей полную ДР. На рис. 6 приведена структура меди после деформации и отжига при 100 °С. Ячеистая и субзеренная структуры, сформировавшиеся при деформации, остаются без изменения (рис. 6 б, в). Происходит рост отдельных зерен, присутствующих в структуре до отжига. В ДР-структуре также наблюдается опережающий рост некоторых зерен, приводящий к значительной разнотерности (рис. 6 а). Средний размер крупного рекристаллизованного зерна достигает 15–20 мкм, размеры элементов структуры нерекристаллизованной матрицы остаются неизменными.

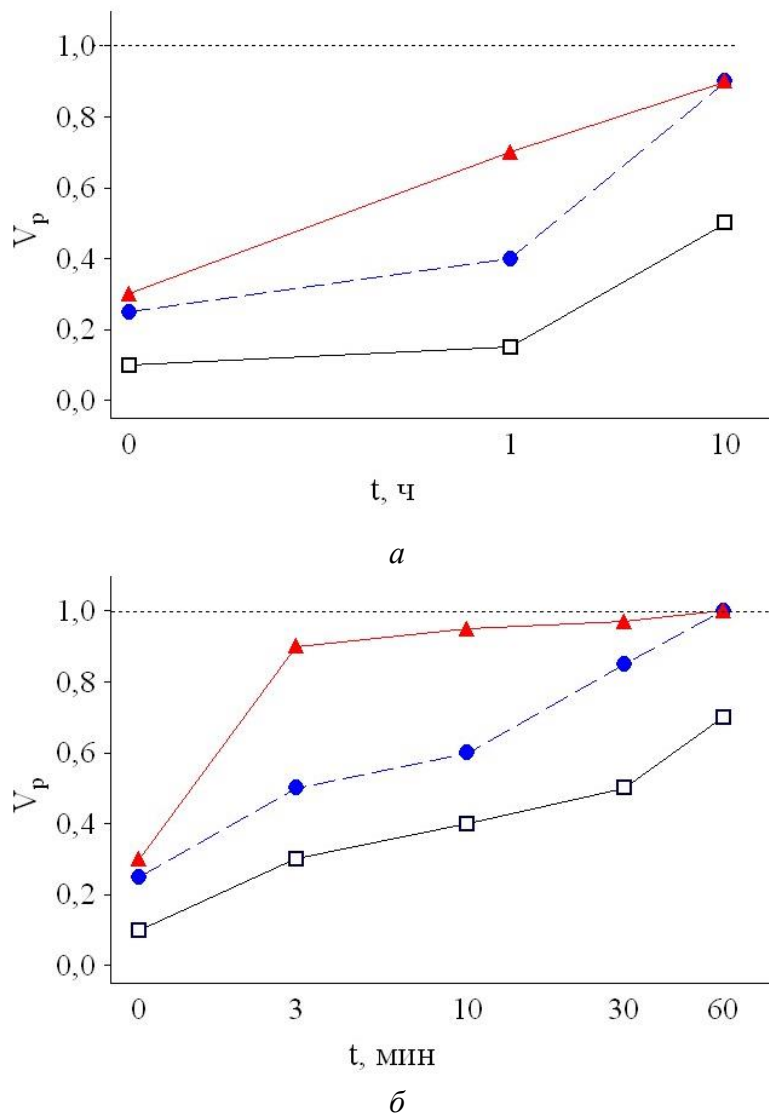


Рис. 5. Доля рекристаллизованной структуры после деформации и отжига: а – 100 °С; б – 150 °С. РКУП (□) и сдвиг под давлением с поворотом наковальни на 45° (●) и 5 оборотов (▲)



Рекристаллизация при 150 °С в образцах, деформированных сдвигом на 5 оборотов, практически завершается за 30 мин (рис. 5 б), а после деформации на 45° – за 1 ч. Наибольший размер статически рекристаллизованного зерна наблюдается в исходно динамически рекристаллизованной структуре (рис. 3 б). Нагрев в течение 1 ч при этой температуре не приводит к окончанию рекристаллизации в образцах, деформированных РКУП (рис. 5 б и 7 а). Таким образом, ДР приводит к формированию при низкотемпературной рекристаллизации крупнозернистой структуры, характеризующейся сильной размерной неоднородностью (рис. 7).

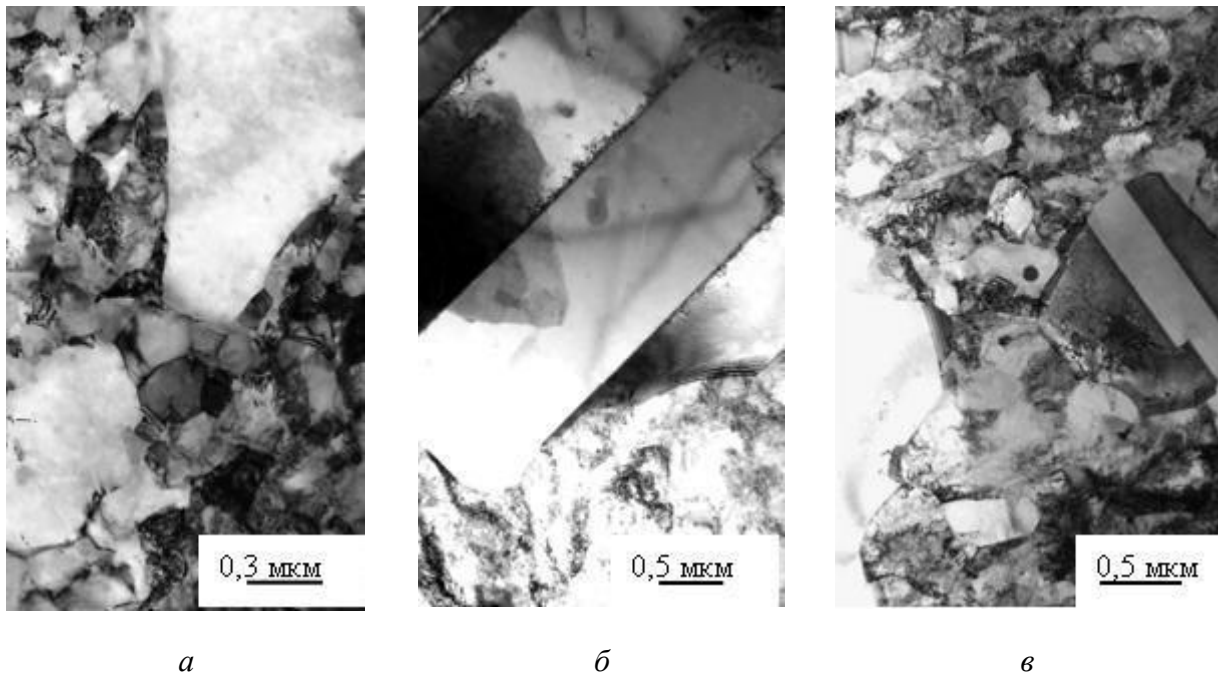


Рис. 6 Микроструктура меди после деформации и отжига при 100 °С: *а* – 5 оборотов, отжиг в течение 1 ч; *б* – 45° отжиг в течение 10 ч; *в* – РКУП, отжиг в течение 10 ч

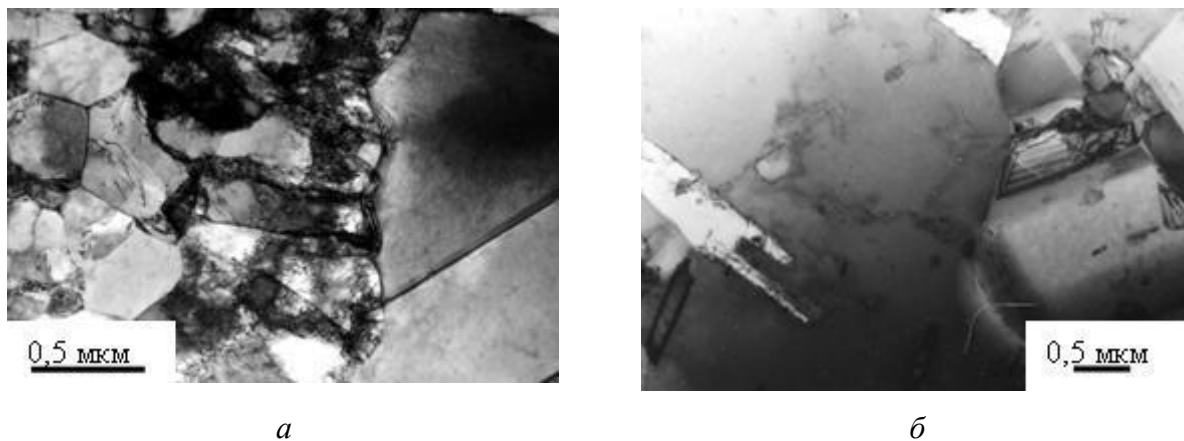


Рис. 7 Микроструктура меди после деформации и отжига при 150°С, 1 ч:
а – РКУП; *б* – 5 оборотов

Повышение температуры нагрева до 200 °С приводит к завершению рекристаллизации после выдержки 30 мин независимо от величины и способа деформации (рис. 8). Вид кинетических зависимостей изменяется (рис. 4). На них появляется перегиб, соответствующий завершению первичной рекристаллизации. С увеличением времени выдержки скорость



роста зерна уменьшается. Такой же характер кинетических зависимостей наблюдали при низкотемпературной рекристаллизации чистого железа в работе [19].

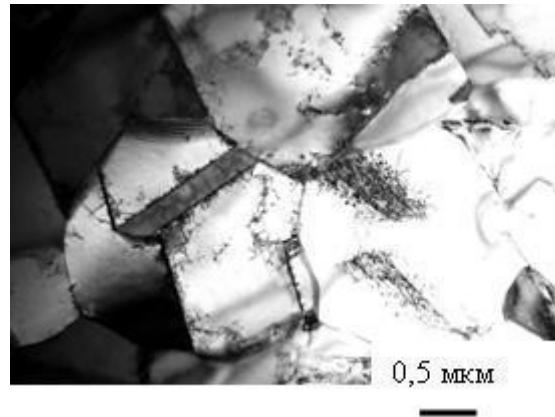


Рис. 8 Микроструктура меди после деформации РКУП и отжига при 200 °С, 30 мин

В таблице представлены значения среднего размера элементов структуры от температуры отжига продолжительностью 1 ч.

Средний размер элементов структуры меди после деформации разными методами и отжига в течение 1 ч

Температура отжига, °С	Метод деформации		
	Сдвиг под давлением		РКУП
	45°	5 об.	
До отжига	0,3	0,2	0,5
100	2,0	15	3,6
150	7,6	19	10
200	7,1	13	11
300	8,0	9,0	8,2
400	13	9,6	11

В соответствии с рис. 5 после деформации сдвигом под давлением на 5 оборотов наковальни при всех температурах отжига эти элементы структуры представляют собой рекристаллизованные зерна. В образцах, деформированных на 45°, структура полностью состоит из рекристаллизованных зерен после отжига при 150 °С и выше, а в образцах, деформированных РКУП, – после отжига при 200 °С и выше. Видно, что в полностью динамически рекристаллизованном материале (5 об.) отжиг при температуре выше 150 °С приводит к уменьшению среднего размера зерна. Это, вероятно, связано с повышением плотности центров рекристаллизации, благодаря формированию термоактивированных центров в дополнение к созданным при деформации. Средний размер зерна в образцах с частично динамически рекристаллизованной структурой (45°, РКУП) меняется мало. Это можно объяснить малым числом центров рекристаллизации, созданных при деформации. Следует отметить, что при повышении температуры отжига выше 200 °С, т.е. выше температуры термоактивированного зарождения, влияние ДР на размер статически рекристаллизованного зерна уменьшается. После отжига при 300–400 °С независимо от предшествующей обработки формируется структура с размером зерна около 10 мкм, при этом размерная неоднородность структуры сохраняется (рис. 9).

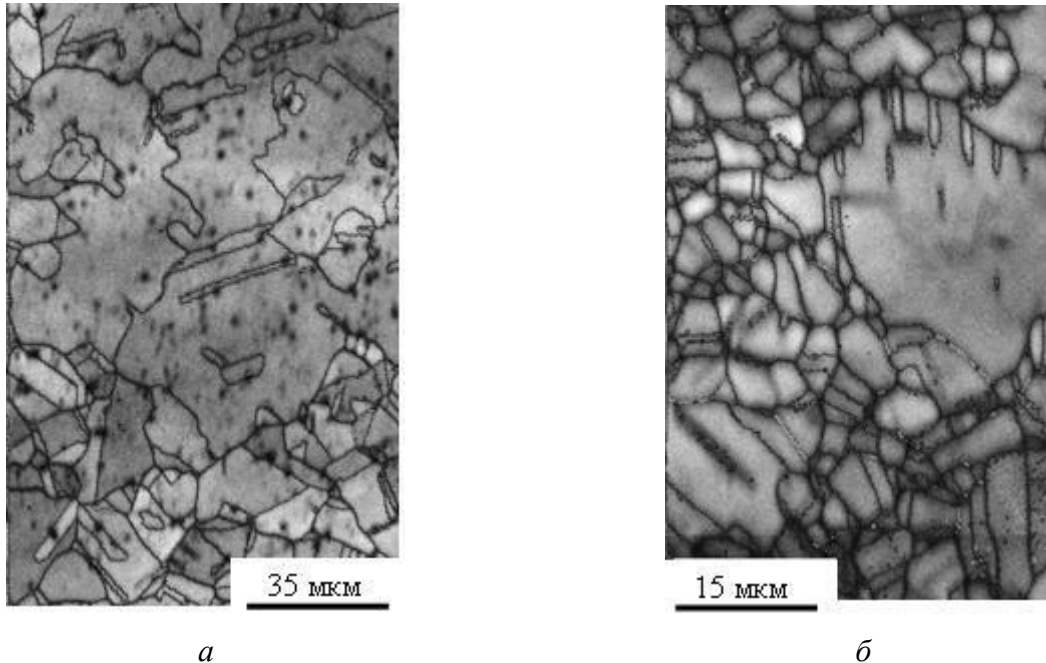


Рис. 9. Микроструктура меди после деформации сдвигом под давлением и отжига при 400 °С, 1 ч: *а* – 45°; *б* – 5 оборотов

4. Заключение

В настоящей работе исследовано влияние динамической рекристаллизации, протекающей в процессе деформации, на изменение структуры при последующем нагреве меди марки М06.

Показано, что варьирование условий деформации меди обеспечивает различную степень развития динамической рекристаллизации, динамического возврата и деформационного упрочнения. Развитие рекристаллизации в процессе деформации (динамической рекристаллизации) приводит к формированию наиболее крупнозернистой и размерно неоднородной структуры при последующей низкотемпературной статической рекристаллизации.

Повышение температуры нагрева в интервале 150–400 °С (выше температуры термоактивированного зарождения) приводит к уменьшению среднего размера зерна в полностью динамически рекристаллизованном материале и мало меняет размер зерна в образцах с частично динамически рекристаллизованной структурой.

По завершении первичной рекристаллизации в меди не удастся получить субмикронную рекристаллизованную структуру. Наиболее мелкозернистая структура со средним размером зерна 4–7 мкм формируется после кратковременного отжига при 300 °С.

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.

Литература

1. Горелик С. С., Добаткин С. В., Капуткина Л. М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М. : МИСИС, 2005. – 432 с.
2. Voronova L. M., Degtyarev M. V., Chashchukhina T. I. Recrystallization of the ultradispersed structure of pure iron formed at different stages of the deformation-induced



- strain hardening // *Physics of Metals and Metallography*. – 2007. – Vol. 104, iss. 3. – P. 262–273. – DOI: 10.1134/S0031918X07090086.
3. Effect of Annealing Temperature on the Recrystallization of Nickel with Different Ultradisperse Structures / Yu. G. Krasnoperova, M. V. Degtyarev, L. M. Voronova, T. I. Chashchukhina // *Physics of Metals and Metallography*. – 2016. – Vol. 117, no. 3. – P. 267–274. – DOI: 10.1134/S0031918X16030078.
 4. Peculiarities of low-temperature recrystallization of nickel and copper / N. A. Smirnova, V. I. Levit, V. P. Pilyugin, R. I. Kuznetsov, M. V. Degtyarev // *Fizika Metallov i Metallovedenie*. – 1986. – Vol. 62, iss. 3. – P. 566–570.
 5. Correlation between the copper structure and temperature-rate parameters of pressure-induced shear deformation / M. V. Degtyarev, T. I. Chashchukhina, M. Yu. Romanova, L. M. Voronova // *Doklady Physics*. – 2004. – Vol. 49, no. 7. – P. 415–418. – DOI: 10.1134/1.1784855.
 6. Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure deformation / M. V. Degtyarev, T. I. Chashchukhina, L. M. Voronova, A. M. Patselov, V. P. Pilyugin // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55, iss. 18. – P. 6039–6050. – DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.017.
 7. Low-Temperature Recrystallization of Copper Rolled at 77 and 20 K / I. A. Gindin, B. G. Lazarev, J. D. Starodub, M. B. Lazareva // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. – 1966. – Vol. 171. – No. 3. – P. 552–554.
 8. Fragmentation and dynamic recrystallization of copper at large and very large plastic deformations / V. M. Bykov, V. A. Likhachev, Yu. A. Nikonov, L. L. Serbina, L. I. Shibalova // *Fizika Metallov i Metallovedenie*. – 1978. – Vol. 45, no. 1. – P. 163–169.
 9. Anomalous grain growth in nano- and microcrystalline metals produced by equal-channel angular pressing methods. Part I. Structural studies / V. N. Chuvil'deev, V. I. Kopylov, A. V. Nokhrin, I. M. Makarov, L. M. Malashenko, V. A. Kukareko // *Materialovedenie*. – No. 4. – P. 9–17.
 10. Кристаллографический анализ субмикроструктурной структуры, полученной РКУ прессованием высокочистой меди / В. И. Копылов, И. М. Макаров, Е. В. Нестерова, В. В. Рыбин // *Вопросы материаловедения*. – 2002. – № 1 (29). – С. 273–278.
 11. Amirkhanov N. M., Islamgaliev R. K., Valiev R. Z. Thermal relaxation and grain growth upon isothermal annealing of ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation // *Fizika Metallov i Metallovedenie*. – 1998. – Vol. 86, iss. 3. – P. 99–105.
 12. Effect of impurities on dynamic recrystallization in copper deformed in bridgman anvils / D. K. Orlova, T. I. Chashchukhina, L. M. Voronova, M. V. Degtyarev, Yu. G. Krasnoperova // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2015. – Iss. 5. – P. 90–98. – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.090-098. – URL: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_5_2015_Orlova_D.K._et_al._090_098.pdf (accessed 13.09.2016).
 13. Shirinkina I. G., Brodova I. G., Astafiev V. V. Thermal stability of the ultrafine aluminum alloy after high strain-rate deformation // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2015. – Iss. 5. – P. 72–79. – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.072-079. – URL: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_5_2015_Shirinkina_I.G._et_al._072_079.pdf (accessed 13.09.2016).
 14. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург : УрО РАН, 1998. – 200 с.
 15. Пилюгин В. П. Структурные и фазовые превращения в сплавах железа при деформации под высоким давлением : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07. – Екатеринбург, 1993. – 200 с.
 16. Chashchukhina T. I., Degtyarev M. V., Voronova L. M. Effect of Pressure on the Evolution of Copper Microstructure upon Large Plastic Deformation // *Physics of Metals and Metallography*. – 2010. – Vol. 109, iss. 2. – P. 201–209. – DOI: 10.1134/S0031918X10020122.



17. Процессы пластического структурообразования металлов / В. М. Сегал, В. И. Резников, В. И. Копылов, Л. А. Павлик, В. Ф. Малышев. – Минск : Навука і тэхніка, 1994. – 232 с.
18. Установление соответствия между степенью деформации, твердостью и размерами элементов структуры железа и конструкционных сталей при большой пластической деформации различными способами. / М. В. Дегтярев, Т. И. Чащухина, Л. М. Воронова, В. И. Копылов // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16, № 6. – С. 71–80.
19. Low-temperature recrystallization of pure iron deformed by shear under pressure / M. V. Degtyarev, L. M. Voronova, T. I. Chashchukhina // Physics of Metals and Metallography. – 2004. – Vol. 97, no. 1. – P. 72–81.
20. Influence of aging and strain on the structure and mechanical properties of chromium-zirconium bronze / N. Yu. Frolova, V. I. Zeldovich, I. V. Khomskaya, A. E. Kheifets, E. V. Shorokhov // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 5. – P. 99–108. – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.099-108. – URL: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_5_2015_Frolova_N._Yu._et_al._099_108.pdf (accessed 13.09.2016).



MAGNETOELECTRIC SENSORS OF MAGNETIC FIELD BASED ON LAMINATED STRUCTURES WITH COMPOSITE MAGNETOSTRICTIVE LAYERS

A. P. Nosov^{1*}, I. V. Gribov¹, N. A. Moskvina¹, A. V. Druzhinin¹, V. I. Osotov¹,
V. A. Bespalov², B. A. Loginov²

¹*M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
18, S. Kovalevskoy st., Ekaterinburg, Russian Federation*

²*National Research University of Electronic Technology MIET, Moscow, Zelenograd, Russian Federation*

*Corresponding author. E-mail: nossov@imp.uran.ru; address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy 18,
620990, Ekaterinburg, Russia. Tel.: +7 (343) 374 79 22; fax: +7 (343) 374 52 44.

The magnetoelectric effect (ME) in three-layered laminated structures of the “composite magnetostrictive ferromagnetic material / ferroelectric / composite magnetostrictive ferromagnetic material” type is investigated. The composite magnetostrictive ferromagnetic material consists of “Metglas”-type amorphous ribbons on which magnetostrictive $\text{Fe}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}$ or $\text{Fe}_{0.62}\text{Co}_{0.19}\text{Ga}_{0.19}$ thin films are deposited by pulsed laser deposition. The ME is investigated for *dc* and *ac* magnetic fields in the frequency range from 20 Hz to 10 kHz. It is shown experimentally that the deposition of the $\text{Fe}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}$ films increases the maximum value of the ME in laminated structures in the whole frequency range investigated, while the deposition of the $\text{Fe}_{0.62}\text{Co}_{0.19}\text{Ga}_{0.19}$ films decreases this value. The laminated structures with $\text{Fe}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}$ films operating under excitation with the frequency of 110 Hz are the most appropriate for applications in magnetic nondestructive testing.

Keywords: nondestructive testing, magnetic field sensor, magnetoelectric effect, amorphous alloy, thin films, galphenol.

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.030-038

References

1. Romashev L., Rinkevich A., Yuvchenko A., Burkhanov A. Magnetic field sensors based in Fe/Cr superlattices. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2001, vol. 91, iss. 1–2, pp. 30–33. DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00482-4.
2. Naumova L.I., Milyaev M.A., Chernyshova T.A., Proglyado V.V., Kamenskii I.Yu., Ustinov V.V. Hysteresis-free spin valves with a noncollinear configuration of magnetic anisotropy. *Physics of the Solid State*, vol. 56, iss. 6, pp. 1125–1130. DOI: 10.1134/S1063783414060274.
3. Lawes G., Srinivasan G. Introduction to magnetoelectric coupling and multiferroic films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, vol. 44, pp. 243001 (22). DOI:10.1088/0022-3727/44/24/243001.
4. Petrov V.M., Srinivasan G. Enhancement of magnetoelectric coupling in functionally graded ferroelectric and ferromagnetic bilayers. *Phys. Rev. B*, 2008, vol. 78, pp. 184421 (8). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.184421.
5. Mandal S.K., Sreenivasulu G., Petrov V.M., Srinivasan G. Flexural deformation in a compositionally stepped ferrite and magnetoelectric effects in a composite with piezoelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 96, pp. 192502 (3). DOI: 10.1063/1.3428774.
6. Magnetic Alloy 2605SA1 (iron-based). *Tech. Bulletin*, ref: 2605SA106192009. Metglas Inc., Conway, SC, 2009.
7. Passamani E.C., Larica C., Moscon P.S., Mendoza Zelis P., Sanchez F.H. Out-of-plane anisotropy and low field induced magnetic domain reorientation in Al/Metglas-2605S2/Al trilayer sensors. *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 110, pp. 043906 (7). DOI: 10.1063/1.3622339.
8. *Gammamet®. Research and Production Enterprise.* (In Russian). Available at: <http://www.gammamet.ru/ru/gm440a.htm>



9. Atulasimha Jayasimha, Flatau Alison B. Topical Review. A review of magnetostrictive iron–gallium alloys. *Smart Materials and Structures*, 2011, vol. 20, no. 4, pp. 043001 (15). DOI:10.1088/0964-1726/20/4/043001.
10. Jen S.U., Tsai T.L., Kuo P.C., Chi W.L., Cheng W. C. Magnetostrictive and structural properties of FeCoGa films. *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 107, iss. 1, pp. 013914 (4). DOI: 10.1063/1.3284962.
11. *OptoSystems*. The leading manufacturer of lasers for medicine, science and technology in Russia. (In Russia). Available at: <http://www.optosystems.ru/eng/index.php>.
12. Sreenivasulu G., Petrov V.M., Fetisov L.Y., Fetisov Y.K., Srinivasan G. Magnetoelectric interactions in layered composites of piezoelectric quartz and magnetostrictive alloys. *Physical Review B*, 2012, vol. 86, pp. 214405 (7). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.214405.
13. Van der Burgt C.M. Dynamical parameters in the magneto-strictive excitation of extensional and torsional vibrations in ferrites. *Philips Res. Rep.*, 1953, vol. 8, pp. 91–132.
14. Morley N.A., Javed A., Gibbs M.R. Effect of a forming field on the magnetic and structural properties of thin Fe–Ga films. *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 105, pp. 07A912 (4). DOI: 10.1063/1.3059612.
15. Callen Herbert B., Goldberg N. Magnetostriction of Polycrystalline Aggregates. *J. Appl. Phys.*, 1965, vol. 36, pp. 976–977. DOI: 10.1063/1.1714285.
16. Wuttig Manfred, Dai Liyang, Cullen J. Elasticity and magnetoelasticity of Fe–Ga solid solutions. *App. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, pp. 1135 (3). DOI: 10.1063/1.1450045.



Подана в журнал: 11.10.2016
УДК 537.633.9
DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.030-038

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОСНОВЕ ЛАМИНАТНЫХ СТРУКТУР С КОМПОЗИТНЫМИ МАГНИТОСТРИКЦИОННЫМИ СЛОЯМИ

А. П. Носов^{1*}, И. В. Грибов¹, Н. А. Москвина¹, А. В. Дружинин¹, В. И. Осотов¹,
В. А. Беспалов², Б. А. Логинов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов
имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620990, ул. С. Ковалевской 18,
Екатеринбург, Россия

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград, Россия

*Ответственный автор. Электронная почта: nossov@imp.uran.ru; адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18,
620990, Екатеринбург, Россия; Телефон: +7 (343) 374–79–22; факс: +7 (343) 374–52–44.

Исследован магнитоэлектрический эффект (МЭ) в трехслойных ламинатных структурах типа композитный магнитострикционный ферромагнетик / сегнетоэлектрик / композитный магнитострикционный ферромагнетик. Композитный магнитострикционный ферромагнетик состоял из ленты аморфного сплава типа «Метглас» на поверхность которой импульсным лазерным осаждением были нанесены тонкие магнитострикционные пленки составов $Fe_{0,72}Ga_{0,28}$ или $Fe_{0,62}Co_{0,19}Ga_{0,19}$. Исследованы зависимости магнитоэлектрического эффекта в ламинатных структурах от статических и переменных магнитных полей в диапазоне частот от 20 Гц до 10 кГц. Экспериментально показано, что нанесение магнитострикционных пленок состава $Fe_{0,72}Ga_{0,28}$ приводит к увеличению, а пленок состава $Fe_{0,62}Co_{0,19}Ga_{0,19}$ – к уменьшению максимальной величины магнитоэлектрического эффекта в ламинатных структурах во всем исследованном интервале частот. Для решения задач магнитного неразрушающего контроля наилучшую чувствительность могут обеспечить ламинатные структуры с магнитострикционными пленками состава $Fe_{0,72}Ga_{0,28}$ в условиях возбуждения переменным полем с частотой 110 Гц.

Ключевые слова: неразрушающий контроль, датчик магнитного поля, магнитоэлектрический эффект, аморфный сплав, тонкие пленки, галфенол.

1. Введение

Магнитные методы играют важную роль в решении актуальных проблем неразрушающего контроля, прогнозировании ресурса и испытаний современных конструкционных и функциональных материалов. Ключевые параметры приборов магнитного неразрушающего контроля определяются характеристиками используемых датчиков, действие которых основано на различных физических эффектах. В последние годы при регистрации полей рассеяния дефектов активно используют датчики, принцип действия которых основан на эффекте гигантского магнитосопротивления [1], а также спиновые клапаны [2]. Между тем, для этих целей также может быть использован магнитоэлектрический эффект (МЭ) в композитных планарных структурах с механически связанными слоями из магнитострикционного ферромагнитного и сегнетоэлектрического материалов [3]. Если такую структуру поместить в статическое магнитное поле dH_{ac} , то в присутствии переменного магнитного поля dH_{ac} будет наблюдаться прямой МЭ. При воздействии магнитных полей за счет магнитострикции в ферромагнитном слое возникнет механическая деформация, которая приведет к генерации зарядов и возникновению электрического поля dE на поверхности структуры вследствие пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектрического слоя. Величина МЭ характеризуется магни-



тоэлектрическим коэффициентом по напряжению (МЭКН), который определяют как $\alpha = dE/H_{ac} = dV / (tdH_{ac})$, где dV – величина возникающего электрического напряжения, t – толщина сегнетоэлектрического слоя. Значение α определяется физическими характеристиками как ферромагнитного слоя, в частности пьезомагнитным коэффициентом $q = d\lambda/dH$, где λ – коэффициент магнитострикции; H – статическое магнитное поле, так и сегнетоэлектрического слоя, в частности пьезомодулем d и относительной диэлектрической проницаемостью ε . При использовании МЭ-структур в качестве датчиков магнитных полей в магнитном неразрушающем контроле важна большая величина МЭКН, которая может быть достигнуто оптимизацией характеристик магнитострикционной подсистемы за счет величины q . Теоретически это было показано в работе [4]. Для композитных объемных структур с ферромагнитными слоями на основе тонких лент эти результаты получили экспериментально подтверждение в работе [5].

В качестве магнитострикционных слоев композитных МЭ-структур очень часто используются аморфные магнитострикционные ленты из сплавов класса «Метглас» (Metglas) [6]. Это класс материалов характеризуется большим значением q , малым коэрцитивным полем, большой начальной магнитной проницаемостью, положительным значением λ . Принципиально возможно улучшение магнитострикционных свойств аморфных лент этого класса нанесением тонких пленок магнитострикционных материалов, имеющих другой знак коэффициента магнитострикции, т.е. получением композитных структур с градиентом q по толщине. Ранее были исследованы возможности изменения магнитных свойств аморфных лент сплавов типа «Метглас» при нанесении на них тонких пленок немагнитных металлов [7].

В настоящей работе изучен МЭКН в трехслойных ламинатных структурах типа композитный магнитострикционный ферромагнетик /сегнетоэлектрик/ композитный магнитострикционный ферромагнетик на основе ферромагнитных магнитострикционных аморфных лент сплава типа «Метглас» с магнитострикционными пленками $Fe_{0,72}Ga_{0,28}$ и $Fe_{0,62}Co_{0,19}Ga_{0,19}$.

2. Материал и методика

В качестве сегнетоэлектрических слоев использовали пластины сегнетоэлектрической керамики PZT (#851, APC International, Pennsylvania, USA) с размерами $5 \times 5 \times 0,3$ мм³. В качестве магнитострикционного сплава класса «Метглас» использовали аморфные ленты состава 440А [8] (компания «Гаммамет», Екатеринбург, Россия) толщиной 34 мкм без термообработки. Статические измерения магнитострикции были проведены с использованием тензодатчика. Измеряли значения коэффициента магнитострикции насыщения при двух ориентациях магнитного поля H : вдоль ($\lambda_{11} = +20 \times 10^{-6}/\text{Э}$) и поперек ($\lambda_{12} = -15 \times 10^{-6}/\text{Э}$) направления прокатки. Из этих данных была определена величина пьезомагнитного коэффициента $q = q_{11} + q_{12} = d\lambda_{11}/dH + d\lambda_{12}/dH$. Для лент состава 440А было получено значение $q = +0,46 \times 10^{-6}/\text{Э}$.

Композитную структуру магнитострикционного слоя получали нанесением на поверхность аморфной ленты состава 440А тонких пленок $Fe_{0,72}Ga_{0,28}$ или $Fe_{0,62}Co_{0,19}Ga_{0,19}$ методом импульсного лазерного осаждения. Выбор этих составов обусловлен тем, что для объемных материалов системы $Fe_{1-x}Ga_x$ (галфенол) максимальную величину коэффициента магнитострикции имеют сплавы с $X = 0,19$ или $0,28$ [9]. Магнитострикция в сплавах $Fe_{1-x}Ga_x$ отрицательна. Легирование галфенола кобальтом позволяет увеличить значение λ . По данным работы [10] для тонких пленок сплавов Fe-Co-Ga максимальное значение λ имел состав $Fe_{0,62}Co_{0,19}Ga_{0,19}$. Пленки толщиной 25 нм наносили с использованием эксимерного лазера CL 7050 (компания «Оптисистемы», г. Троицк, Московская область, Россия [11]).

Были исследованы трехслойные ламинатные структуры, в которых средним сегнетоэлектрическим слоем являлась пьезокерамика PZT. В качестве верхнего и нижнего слоев использовали либо аморфные магнитострикционные ленты 440А (далее – образцы 440А) либо



аморфные магнитоэлектрические ленты 440А с пленкой $\text{Fe}_{0,72}\text{Ga}_{0,28}$ (далее – образцы 440А/FeGa), либо аморфные магнитоэлектрические ленты 440А с нанесенной пленкой $\text{Fe}_{0,62}\text{Co}_{0,19}\text{Ga}_{0,19}$ (далее – образцы 440А/FeCoGa). Ламинатную структуру формировали склеиванием слоев клеем на основе цианакрилата. Ранее в [12] было показано, что в трехслойных структурах величина МЭКН больше, чем в двухслойных.

Для исследования морфологии поверхности полученных структур использовался сканирующий зондовый микроскоп СММ-2000 (Завод ПРОТОН, г. Зеленоград, Россия). Измерения проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме с использованием кантилеверов с типичным радиусом острия менее 10 нм.

МЭ исследовали при приложении к ламинатной структуре статического H и переменного H_{ac} магнитных полей. Напряжение dV , возникающее в сегнетоэлектрическом слое, измеряли синхронным детектором. Величину МЭКН вычисляли по формуле $\alpha = dE/H_{ac} = dV / (tdH_{ac})$, где t – толщина сегнетоэлектрического слоя. Исследовали изменения α в зависимости от величины статического магнитного поля H и частоты f переменного магнитного поля.

Все измерения были выполнены при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

АСМ исследования поверхности лент 440А до нанесения пленок не выявили явно выраженных элементов рельефа. Среднеквадратичное значение шероховатости Rq составляло 0,07 нм.

На рис. 1 представлено АСМ изображение поверхности образца 440А/FeGa. После нанесения пленки среднеквадратичное значение шероховатости Rq увеличилось до величины 4,80 нм за счет формирования в процессе роста характерных островков (включений) овальной формы.

Типичные характеристики включений: высота – порядка 20–25 нм, ширина у основания – порядка 0,2 мкм, расстояние между включениями – порядка 0,4–0,5 мкм. Формирование островковой структуры связано с механизмом роста пленки типа Странски-Крастанов (Stranski–Krastanov). Поскольку температура роста была достаточно низкой (200 °С) то энергия поверхностной диффузии атомов пленки оказалась недостаточной для послойного роста по механизму Франка–ван дер Мерве (Frank–van der Merve).

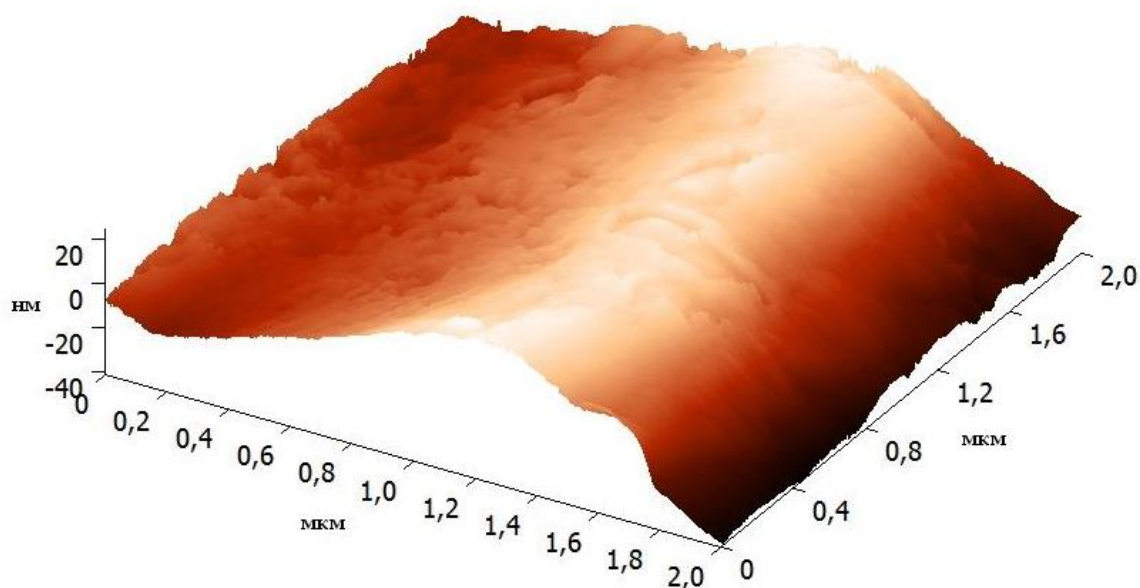


Рис. 1. АСМ изображение поверхности образца 440А/FeGa.



На рис. 2 приведены результаты, полученные для структуры с аморфной лентой 440А на частотах 110, 500 Гц и 10 кГц. На всех зависимостях $\alpha(H)$ имеется максимум при $H \approx 58$ Э, соответствующий максимуму полевой зависимости коэффициента q . Положение максимума практически не зависит от частоты, в то время величина α_{max} при $H \approx 58$ Э сильно изменяется с частотой. С ростом H значения α постепенно уменьшаются и становятся очень малыми при $H > 200$ Э. Ход зависимости $\alpha(H)$ качественно соответствует виду зависимости $q(H)$. Для структур с пленками $Fe_{0,72}Ga_{0,28}$ или $Fe_{0,62}Co_{0,19}Ga_{0,19}$ были получены аналогичные по форме зависимости $\alpha(H)$. Нанесение пленок не изменяло положение максимумов зависимостей $\alpha_{max}(f)$ при $H \approx 58$ Э, однако влияло на величину максимального значения α во всем исследованном частотном диапазоне. Для решения задач магнитного неразрушающего контроля существенно, что величина МЭКН линейно зависит от H в области полей 20–50 Э. Кроме того, зависимости $\alpha(H)$ нечетны по полю, что позволяет по знаку МКЭН судить об ориентации датчика относительно H .

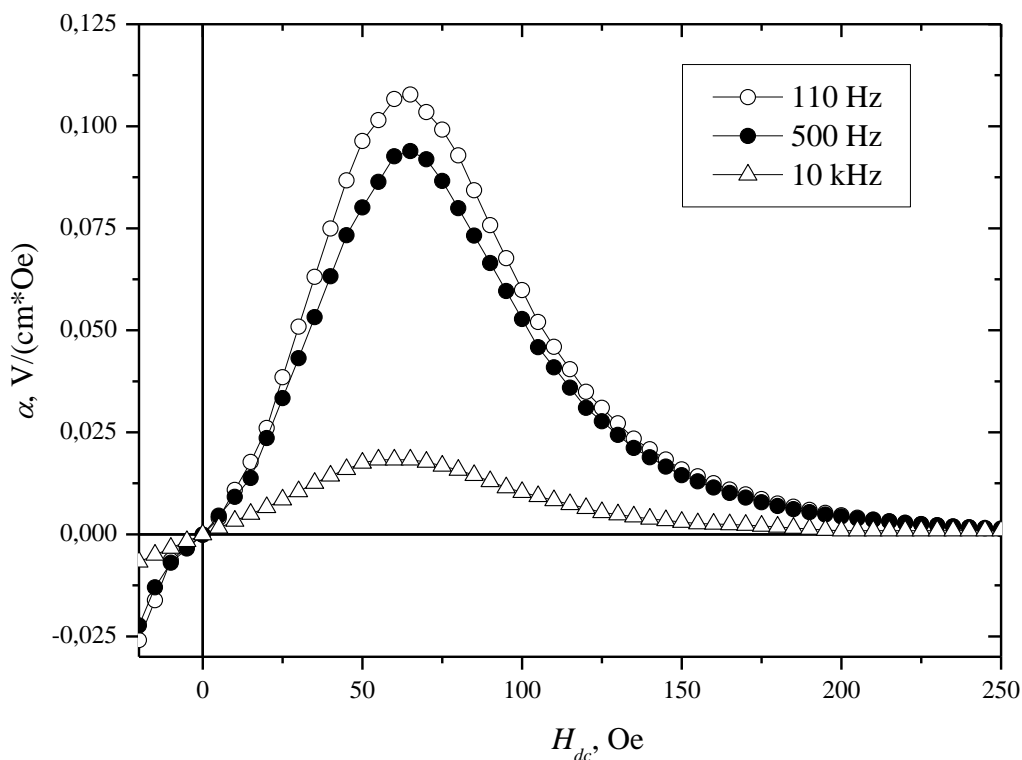


Рис. 2. Зависимости МЭКН от статического магнитного поля для значений частот переменного магнитного поля 110 Гц, 500 Гц и 10 кГц. Данные для структуры с аморфной лентой 440А

Частотные зависимости МЭКН в поле $H = 58$ Э для исследованных образцов приведены на рис. 3, из которого видно, что нанесение пленки состава $Fe_{0,72}Ga_{0,28}$ приводит к небольшому росту $\alpha_{max}(f)$ во всем частотном диапазоне, а нанесение пленки состава $Fe_{0,62}Co_{0,19}Ga_{0,19}$ приводит к существенному уменьшению значений $\alpha_{max}(f)$.

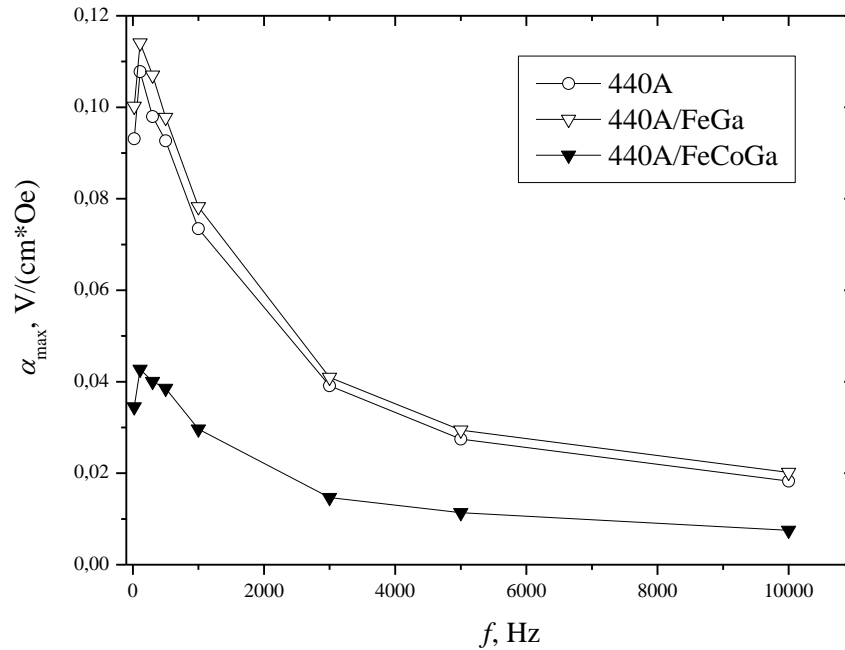


Рис. 3. Сравнение частотных зависимостей максимальной величины МЭКН для структур с магнитострикционными слоями только с аморфной лентой (440А) и аморфными лентами с пленками $Fe_{0,72}Ga_{0,28}$ (440А/FeGa) и $Fe_{0,62}Co_{0,19}Ga_{0,19}$ (440А/FeCoGa). $H= 58 \text{ Э}$

Для ламинатных структур величина МЭКН пропорциональна отношению d_{11}/ϵ_{11} . Для пьезокерамики типа PZT относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_{11} слабо зависит от частоты в диапазоне до 10 кГц. Поэтому наблюдающиеся изменения МЭКН с частотой качественно могут быть объяснены частотными изменениями характеристик ферромагнитных слоев. Коэффициент магнитомеханической связи определяется как $k_m = (4\pi\lambda' \mu_r'/E)^{1/2}$, где λ' – коэффициент магнитострикции в переменном магнитном поле, который в свою очередь пропорционален q , μ_r' – действительная часть относительной магнитной проницаемости; E – модуль Юнга [13]. Наблюдаемое увеличение максимального значения α для всего исследованного диапазона частот для структур с пленкой $Fe_{0,72}Ga_{0,28}$ по-видимому связано с увеличением k_m за счет q из-за разных знаков λ в аморфном сплаве и пленке.

Сильное уменьшение максимального значения α для структур с пленкой $Fe_{0,62}Co_{0,19}Ga_{0,19}$, скорее всего, может быть связано с влиянием текстуры. Согласно данным работы [10] в структуре пленок системы Fe-Co-Ga, выращенных на стекле, наблюдается сосуществование объемно-центрированной кубической и объемно-центрированной тетрагональной фаз. При увеличении концентрации Co степень тетрагональных искажений уменьшается и имеет место формирование текстуры типа [110]. Формирование аналогичной текстуры также наблюдалось и в работе [14], в которой исследовали пленки системы Fe-Ga, полученные на кремнии с естественным слоем окисла. В пленках с текстурой типа [110] максимальное значение магнитострикции насыщения λ_S может быть оценено из выражения [15]

$$\lambda_S = \alpha \lambda_{100} + (1 - \alpha) \lambda_{111},$$

где λ_{100} и λ_{111} – соответствующие значения для монокристалла; $\alpha = (2/5) - \ln C/8$, а $C = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$, где C_{44} , C_{11} и C_{12} – соответствующие упругие модули. По данным [16], значение α для пленок состава Fe-Co-Ga может составлять 0,095. В этом случае первое слагаемое в формуле будет существенно меньше второго и величина λ_S будет в основном определяться λ_{111} и сильно зависеть от текстуры пленки. Для выяснения влияния этих факторов будут проведены дополнительные структурные исследования пленок.



Из данных рис. 2 и 3 можно сделать вывод, что для решения задач неразрушающего контроля предпочтительно использование композитных планарных структур на основе ферромагнитных магнитострикционных аморфных лент сплава типа «Метглас» с пленкой $\text{Fe}_{0,72}\text{Ga}_{0,28}$ в условиях возбуждения переменным полем с частотой 110 Гц.

4. Заключение

Исследован магнитоэлектрический эффект (МЭ) в ламинатных структурах ферромагнетик/сегнетоэлектрик/ферромагнетик с композитными ферромагнитными магнитострикционными слоями, полученными импульсным лазерным осаждением тонких пленок $\text{Fe}_{0,72}\text{Ga}_{0,28}$ и $\text{Fe}_{0,62}\text{Co}_{0,19}\text{Ga}_{0,19}$ с отрицательной магнитострикцией на аморфные ленты типа «Метглас» с положительной магнитострикцией. Нанесение тонких пленок $\text{Fe}_{0,72}\text{Ga}_{0,28}$ приводит к увеличению максимальной величины МЭКН в ламинатных структурах во всем исследованном диапазоне частот, что связано с увеличением коэффициента магнитомеханической связи структуры в целом за счет роста пьезомагнитного коэффициента в системе аморфная лента/тонкая пленка. Нанесение тонких пленок $\text{Fe}_{0,62}\text{Co}_{0,19}\text{Ga}_{0,19}$ приводит к уменьшению максимальной величины МЭКН в ламинатных структурах. Это, по-видимому, обусловлено влиянием текстуры пленки на пьезомагнитный коэффициент. Для решения задач магнитного неразрушающего контроля наилучшую чувствительность обеспечивают ламинатные структуры с магнитострикционной пленкой $\text{Fe}_{0,72}\text{Ga}_{0,28}$ в условиях возбуждения переменным полем с частотой 110 Гц.

Благодарность

Работа выполнена в основном, на средства субсидии, выделенной на финансирование проектов Комплексной программы Уральского отделения РАН (проект № 15-9-2-30), и частично в рамках проекта РФФИ 15-02-01782.

Литература

1. Magnetic field sensors based in Fe/Cr superlattices / L. Romashev, A. Rinkevich, A. Yuvchenko, A. Burkhanov // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2001. – Vol. 91, iss. 1–2. – P. 30–33. – DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00482-4.
2. Hysteresis-free spin valves with a noncollinear configuration of magnetic anisotropy / L. I. Naumova, M. A. Milyaev, T. A. Chernyshova, V. V. Proglyado, I. Yu. Kamenskii, V. V. Ustinov // *Physics of the Solid State*. – Vol. 56, iss. 6. – P. 1125–1130. – DOI: 10.1134/S1063783414060274.
3. Lawes G., Srinivasan G. Introduction to magnetoelectric coupling and multiferroic films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 44. – P. 243001 (22). – DOI: 10.1088/0022-3727/44/24/243001.
4. Petrov V. M., Srinivasan G. Enhancement of magnetoelectric coupling in functionally graded ferroelectric and ferromagnetic bilayers // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 78. – P. 184421 (8). – DOI: 10.1103/PhysRevB.78.184421.
5. Flexural deformation in a compositionally stepped ferrite and magnetoelectric effects in a composite with piezoelectrics / S. K. Mandal, G. Sreenivasulu, V. M. Petrov, G. Srinivasan // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96. – P. 192502 (3). – DOI: 10.1063/1.3428774.
6. Magnetic Alloy 2605SA1 (iron-based) // *Tech. Bulletin*. Ref: 2605SA106192009. – Metglas Inc., Conway, SC, 2009.
7. Out-of-plane anisotropy and low field induced magnetic domain reorientation in Al/Metglas-2605S2/Al trilayer sensors / E. C. Passamani, C. Larica, P. S. Moscon, P. Mendoza Zelis, F. H. Sanchez // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 110. – P. 043906 (7). – DOI: 10.1063/1.3622339.



8. ГМ440А. Магнитные свойства кольцевых магнитопроводов из аморфных и нанокристаллических сплавов в защитных контейнерах [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.gammamet.ru/ru/gm440a.htm>.
9. Atulasimha Jayasimha, Flatau Alison B. Topical Review. A review of magnetostrictive iron–gallium alloys // *Smart Materials and Structures*. – 2011. – Vol. 20, no. 4. – P. 043001 (15). – DOI:10.1088/0964-1726/20/4/043001.
10. Magnetostrictive and structural properties of FeCoGa films / S. U. Jen, T. L. Tsai, P. C. Kuo, W. L. Chi, W. C. Cheng // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 107, iss. 1. – P. 013914 (4). – DOI: 10.1063/1.3284962.
11. OptoSystems. The leading manufacturer of lasers for medicine, science and technology in Russia. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.optosystems.ru/eng/index.php>.
12. Magnetoelectric interactions in layered composites of piezoelectric quartz and magnetostrictive alloys / G. Sreenivasulu, V. M. Petrov, L. Y. Fetisov, Y. K. Fetisov, G. Srinivasan // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 86. – P. 214405 (7). – DOI: 10.1103/PhysRevB.86.214405.
13. Van der Burgt C. M. Dynamical parameters in the magneto-strictive excitation of extensional and torsional vibrations in ferrites // *Philips Res. Rep.* – 1953. – Vol. 8. – P. 91–132.
14. Morley N. A., Javed A., Gibbs M. R. Effect of a forming field on the magnetic and structural properties of thin Fe–Ga films // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 105. – P. 07A912 (4). – DOI: 10.1063/1.3059612.
15. Callen Herbert B., Goldberg N. Magnetostriction of Polycrystalline Aggregates // *J. Appl. Phys.* – 1965. – Vol. 36. – P. 976–977. – DOI: 10.1063/1.1714285.
16. Wuttig Manfred, Dai Liyang, Cullen J. Elasticity and magnetoelasticity of Fe–Ga solid solutions // *App. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – P. 1135 (3). – DOI: 10.1063/1.1450045.



OPTIMIZING THE COMPOSITION OF A COMPOSITE TO BE PRESSED FROM A NONCOMPACT TITANIUM-BASED RAW MATERIAL

A. G. Zalazinsky, D. I. Kryuchkov, A. V. Nesterenko, V. G. Titov*

Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding autor. E-mail: tit@imach.uran.ru; address for correspondence: 34, ul. Komsomolskaya, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 3753579; fax: +7 343 3745330

The paper studies the mechanical properties of pressed and sintered samples made of titanium-based powders. Recommendations on the selection of the optimal composition of the composite material are given on the basis of the analysis of the density and compressive strength of the pressed pieces. The optimal composition of the composite material is obtained by optimizing the density, compressive strength, quality, and cost of the pressed pieces.

Keywords: optimization, pressing of composite material, noncompact titanium-based raw material, density, compressive strength.

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.039-048

References

1. Ilyin A.A., Kolachev B.A., Polkin I.S. *Titanovye splavy. Sostav, struktura, svoystva. Spravochnik* [Titanium Alloys. Composition, Structure, and Characteristics: reference book]. M., VILS-MATI Publ., 2009, 520 p. (In Russian).
2. *Plavka i litie titanovykh splavov* [Melting and Casting of Titanium Alloys, ed. V.I. Dobatkin]. M., Metallurgiya Publ., 1978, 383 p. (In Russian).
3. *Poroshkovaya metallurgiya titanovykh splavov: sb. nauch. trudov* [Powder Metallurgy of Titanium Alloys, eds. F.H. Frous, J.E. Smugereski, transl. S.G. Glazunov]. M., Metallurgiya Publ., 1985, 263 p. (In Russian).
4. Ustinov V.S., Olesov U.G., Drozdenko V.A., Antipin L.N. *Poroshkovaya metallurgiya titana* [Powder Metallurgy of Titanium]. M., Metallurgiya Publ., 1981, 248 p. (In Russian).
5. Kobelev A.G., Lisak V.I., Chernyshev V.N., Kuznetsov E.V. *Materialovedenie i tekhnologiya kompozitsionnykh materialov* [Materials Science and Technology of Composite Materials]. M., Intermet Inzhiniring Publ., 2006, 365 p. (In Russian).
6. Shteyer R. E. *Mnogokriterialnaya optimizatsiya* [Multiple Criteria Optimization: Theory, Computation and Application. New York, John Wiley, 1986, 546 p.]. M., Radio i svyaz Publ., 1992, 504 c. (In Russian).
7. Kryuchkov D.I., Zalazinsky A.G. A hybrid modeling complex designed to optimize extrusion of inhomogeneous materials // *Vestnik kompiuternykh i informatsionnykh tekhnologiy*. – 2013. – No. 9. – P. 22–28. (In Russian).
8. Kryuchkov D.I., Zalazinskiy A.G., Berezin I.M., Romanova O.V. Modelling of compaction of titanium composite powders. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 1, pp. 48–60. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.1.048-060. Available at: http://dream-journal.org/issues/2015-1/2015-1_4.html.
9. Shchennikova T.L., Zalazinsky G.G., Gelchinsky B.R., Romanova O.V., Rybalko O.F., Kryuchkov D.I., Zalazinsky A.G., Berezin I.M. Investigation of VT22 powders and VT22-based powder materials. *Perspektivnye materialy*, 2015, No. 4, pp. 15–20. (In Russian).
10. Moiseev V.N., Sysoeva N.V., Ermolova M.I. Heat treatment of granulated VT22 alloy. *Metal Science and Heat Treatment*, 1996, vol. 38, iss. 1–2, pp. 42–45. DOI: 10.1007/BF01153872.



Подана в журнал: 12.10.2016
УДК 621.762-419.8
DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.039-048

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПРЕССОВАНИЯ КОМПОЗИТА ИЗ НЕКОМПАКТНОГО ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

А. Г. Залазинский, Д. И. Крючков, А. В. Нестеренко, В. Г. Титов*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения
Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация*

*Ответственный автор. Электронная почта: tit@imach.uran.ru; адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, 620049, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 375-35-79; факс: +7 (343) 374-53-30

Исследованы механические свойства спрессованных и спеченных образцов из композиций порошков на основе титана. На основе анализа плотности и прочности на сжатие полученных прессовок даны рекомендации по выбору оптимального состава композиционного материала. Посредством оптимизации плотности, прочности на сжатие, качества и стоимости прессовок получен оптимальный состав композиционного материала.

Ключевые слова: оптимизация, прессование композита, некомпактное титансодержащее сырье, плотность, прочность на сжатие.

1. Введение

Титансодержащие материалы применяются во многих областях промышленного производства. В частности, их широко применяют в транспортном и химическом машиностроении, авиакосмической технике и других областях промышленности благодаря высоким показателям удельной прочности, сопротивления усталости, вязкости разрушения и коррозионной стойкости [1]. Вместе с тем производство таких материалов отличается высокой энергоемкостью и значительным количеством трудно перерабатываемых отходов металлургического производства титана [2]. Широко распространенным методом переработки отходов металлургического производства является порошковая металлургия, позволяющая существенно уменьшить материалоемкость продукции и объем механической обработки [3–4]. При этом открываются перспективы для создания новых композиционных материалов, обладающих уникальными свойствами [5].

Пластическое деформирование является основой процессов изготовления изделий из композиционных материалов методами порошковой и волоконной металлургии. Исследование процессов неупругого деформирования и разрушения таких структурно-неоднородных тел является актуальной задачей, для решения которой требуется привлечение современных информационных и компьютерных технологий. Применение компьютерного моделирования совместно с подходами механики структурно-неоднородных тел и оптимизации [6] открывает новые возможности комплексного анализа уплотнения, формоизменения и консолидации частиц, что позволяет совершенствовать процессы формования без применения уникального экспериментального оборудования.

Для решения задач механики деформирования композитов из порошкообразного сырья в институте машиноведения УрО РАН разработан гибридный моделирующий комплекс [7]. Он представляет собой проблемно-ориентированную оболочку, интегрирующую САД/САЕ системы с системой компьютерной математики, построенную на базе математических библиотек языка Python. Для определенного типа задач разработан программный модуль с интерфейсом, в который вводятся данные, с возможностью варьирования основных технологических параметров исследуемых процессов.



Экспериментальные данные накапливаются в базе данных и передаются в математическую подсистему, в которой обрабатываются методом наименьших квадратов.

В работе проведено изучение процесса уплотнения некомпактного титансодержащего сырья в процессе прессования и определены механические свойства порошковых композиций, содержащих переработанные в порошок отходы промышленного производства титана. С использованием симплекс метода оптимизации определен оптимальный состав порошкового композиционного материала.

2. Характеристика титансодержащего сырья и результаты экспериментального исследования процесса прессования композитного материала

С целью выбора оптимального состава порошкового композита для производства изделий, работающих в условиях циклических силовых и температурных нагрузок, стойких к воздействию агрессивных сред провели несколько серий отсеивающих экспериментов, результаты которых приведены в [7–9]. В этих работах исследовали процесс уплотнения смеси порошка, полученного из сплава ВТ-22 распылением плазмой, с добавками порошка титана ПТМ-1, полученного гидридно-кальциевым способом, порошка сплава никель-алюминий ПВ-Н70Ю30. В качестве пластифицирующих добавок использовали медный порошок ПМС-1 и стеарат цинка.

Порошок сплава ВТ-22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe) выбран для повышения прочностных свойств композиционного материала. В материалах на основе титана алюминий повышает прочностные характеристики и жаропрочность, ванадий повышает пластичность и снижает охрупчивание материала при эксплуатации. Сплав ВТ-22 в отожженном состоянии является наиболее прочным среди серийных сплавов, используется, например, для изготовления силовых крупногабаритных деталей летательных аппаратов. Гранулометрический состав порошков определяли на анализаторе частиц по размерам и форме CAMSIZER – XT (retsch Technology, Германия). Исследуемый порошок представлен фракцией менее 440 мкм, средний размер частиц – 156 мкм. Частицы порошка имеют округлую и сферическую форму, коэффициент сферичности – 0,722, коэффициент симметричности – 0,876. Морфология и топография поверхности порошка представлена на рис. 1.

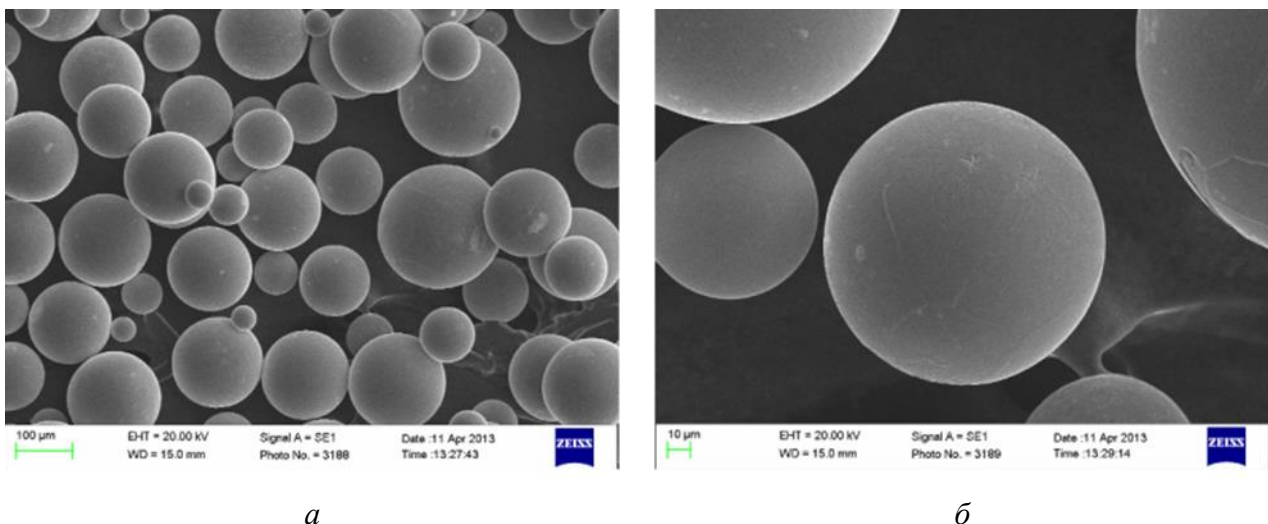
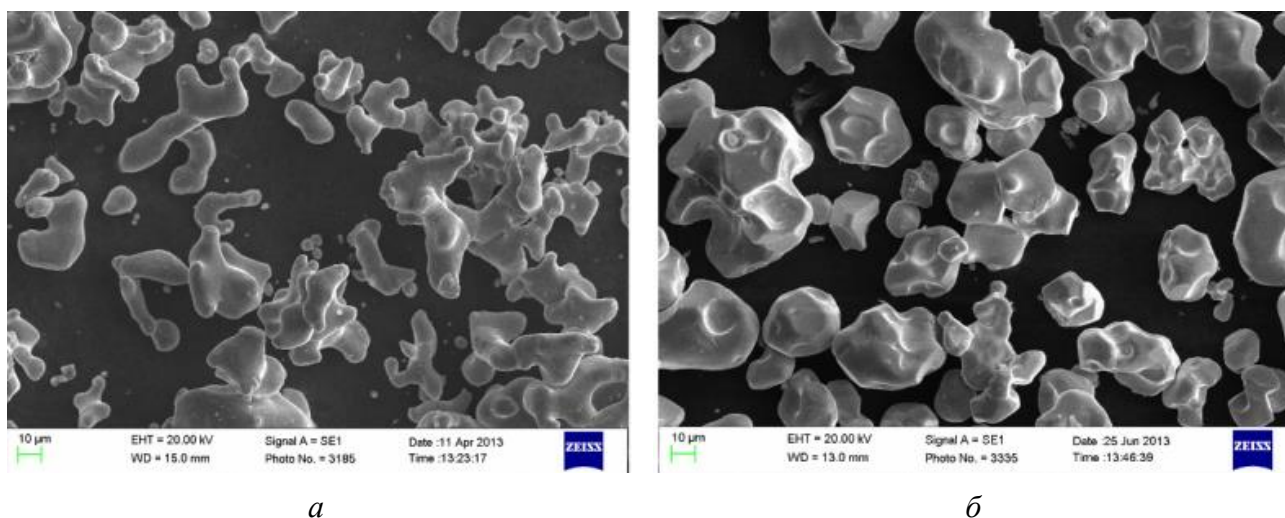


Рис. 1. Морфология порошка, полученного из сплава ВТ-22 распылением плазмой (а); топография поверхности частиц порошка (б)

Процентное содержание пластифицирующих добавок варьировалось с учетом рекомендаций специалистов лаборатории порошковых, композиционных и нано-материалов института металлургии УрО РАН [9].



На первом этапе исследований провели прессование порошка сплава ВТ–22 в исходном состоянии и после отжига. В результате получено, что для достижения относительной плотности $\rho_{отн} = 0,75...0,8$ порошка ВТ–22 требуется давление прессования p более 1000 МПа. Даже при давлении порядка 1200...1300 МПа прессовки из ВТ–22 рассыпаются как из отожженного, так и неотожженного порошка. Частицы деформируются, но не сцепляются между собой, то есть консолидация частиц для формирования компактного материала не происходит. Поэтому далее исследовали смесь порошка сплава ВТ–22 с добавками более пластичных порошков с частицами с развитой поверхностью: гидридно-кальциевого порошка титана ПТМ-1 со средним размером частиц 46,3 мкм после отжига и порошка сплава никель–алюминий, восстановленного ПВ-Н70Ю30, со средним размером частиц 43 мкм. Морфология порошков ПТМ-1 и ПВ-Н70Ю30 представлена на рис. 2.



a

б

Рис. 2. Морфология частиц порошков: ПТМ-1 (*a*); сплава никель–алюминий, полученного восстановлением, марки ПВ-Н70Ю30 (*б*)

Образцы прессовали при давлениях 1000 МПа. Прессование брикетов проводили на гидравлическом прессе МС–500 в закрытой разборной пресс-форме, при этом использовалось одностороннее прессование. Выбор односторонней схемы прессования обусловлен доступным оборудованием. После прессования получены брикеты с плотностью $\rho_{отн} = 0,71...0,85$ от теоретической, цилиндрической формы с диаметром 10,9...11,36 мм и высотой 5...5,3 мм. Плотность брикетов определяли по формуле $\rho = m/V$, где m – масса брикета, V – объем, рассчитанный по размерам брикета. Измерения проводились до и после спекания. Для проверки часть брикетов измеряли методом гидростатического взвешивания. Качество брикетов удовлетворительное на основании визуального осмотра. В ряде случаев для неспекенных образцов с содержанием ВТ-22 60 % и выше наблюдалось осыпание нижней кромки. Спрессованные образцы спекали в вакууме 10^{-3} МПа в течение 2 часов при температуре 1200 °С, далее нагревали до температуры спекания 1 час. Режим спекания выбран в соответствии с рекомендациями [10]. Использовалась вакуумная электропечь сопротивления камерного типа СНВЭ-9/18.

У образцов определяли прочность и плотность. Значения прочности необходимы для определения возможности дальнейшей обработки образцов, значения плотности необходимы для определения возможности возникновения дефектов в образцах.

Прочность брикетов оценивали по результатам опытов на осевое сжатие на универсальной испытательной машине ZWICK ВТ1–FR050ТНВ/А1К. В момент начала разрушения заготовки фиксировали усилие и определяли предел прочности на сжатие σ_p при текущей плотности (значения прочности на сжатие получены для каждого конкретного брикета, при этом имеющего свое значение плотности).



Результаты исследования прессовок на основе порошка сплава ВТ22 показали следующее:

1. Лучше всего прессуются порошки с равным содержанием ВТ22 и ПТМ-1 и добавкой стеарата цинка в количестве 0,1 мас. %. В целом результаты согласуются с известными положениями о влиянии стеарата цинка на плотность и прочность прессовок. Добавка стеарата цинка повышает плотность при одновременном снижении прочностных свойств прессовок [1]. Таким образом, внедрение стеарата цинка в композицию оказалось неоправданным.

2. Увеличение содержания сплава ВТ22 до 70 % приводит к существенному ухудшению прочностных свойств.

3. Добавление малого количества (5 %) медного порошка ПМС-1 в шихту позволяет повысить прочностные свойства композита, а также снижает процентное содержание дорогостоящего порошка ПТМ-1; недостатком является снижение плотности прессовок. Повышение плотности прессовок можно достигнуть увеличением давления прессования.

Результаты экспериментального исследования, после отсеивания опытов с шихтами, показаны в табл. 1. Исследование проводилось с большим количеством компонентов шихты и их процентным соотношением, в результате часть результатов в таблице не была приведена (была отсеяна) в виду низких значений прочности и плотности. В табл. 1 приведены значения параметров спрессованных и спеченных образцов для каждого состава шихты. Для каждого состава шихты было сделано три опыта. В табл. 1 приведены значения процентного содержания по массе порошков ВТ-22, ПТМ-1, ПВ-Н70Ю30, предела прочности на сжатие σ_p в МПа и относительной плотности $\rho_{омн}$.

Наряду с величинами σ_p и $\rho_{омн}$ приведены их нормированные значения, вычисленные следующим образом:

$$\tilde{\sigma}_p = \frac{\sigma_p - \min(\sigma_p)}{\max(\sigma_p) - \min(\sigma_p)}, \quad (1)$$

$$\tilde{\rho}_{омн} = \frac{\rho_{омн} - \min(\rho_{омн})}{\max(\rho_{омн}) - \min(\rho_{омн})}. \quad (2)$$

Данные табл. 1 использовали для оптимизации свойств композитного материала в зависимости от состава шихты для прессования заготовок.



Таблица 1 – Условия эксперимента и свойства титансодержащего композитного материала

№ п/п	Состав шихты по массе %			Величины, характеризующие качество прессовок после спекания			
	BT-22	ПТМ-1	ПВ-Н70Ю30	σ_p , МПа;	$\tilde{\sigma}_p$	$\rho_{омн}$	$\tilde{\rho}_{омн}$
1	50	50	0	1350	0,99	0,804	0,828
2	50	50	0	1356	0,996	0,806	0,859
3	50	50	0	1360	1	0,809	0,906
4	60	30	10	1101	0,729	0,81	0,922
5	60	30	10	1103	0,731	0,812	0,953
6	60	30	10	1106	0,734	0,815	1
7	60	20	20	830	0,444	0,779	0,438
8	60	20	20	834	0,449	0,783	0,5
9	60	20	20	840	0,455	0,785	0,531
10	60	10	30	530	0,13	0,771	0,313
11	60	10	30	535	0,135	0,776	0,391
12	60	10	30	539	0,139	0,78	0,453
13	65	25	10	1052	0,677	0,787	0,563
14	65	25	10	1056	0,681	0,789	0,594
15	65	25	10	1059	0,684	0,791	0,625
16	65	15	20	765	0,376	0,752	0,016
17	65	15	20	768	0,379	0,756	0,078
18	65	15	20	772	0,383	0,758	0,109
19	65	5	30	406	0	0,751	0
20	65	5	30	410	0,004	0,754	0,047
21	65	5	30	412	0,006	0,758	0,109
22	70	30	0	592	0,195	0,768	0,266
23	70	30	0	594	0,197	0,771	0,313
24	70	30	0	598	0,201	0,774	0,359
25	70	25	5	963	0,584	0,781	0,469
26	70	25	5	967	0,588	0,785	0,531
27	70	25	5	972	0,593	0,787	0,563

Известно, что порошки титана и его сплавов существенно различаются по стоимости. Для учета стоимости (С) исходного сырья табл. 1 расширили. Так как порошки BT-22, ПТМ-1 и ПВ-Н70Ю30 существенно отличаются по стоимости (были использованы следующие значения стоимости: для BT-22 500 у.е./кг, для ПТМ-1 5500 у.е./кг, для ПВ-Н70Ю30 3500 у.е./кг). В результате получена таблица 2, в которой X_1, X_2, X_3 – варьируемые факторы, представляющие процентное содержание по массе компонент шихты: X_1 – процентное содержание BT-22, X_2 – ПТМ-1, X_3 – ПВ-Н70Ю30. Параметры, выбранные в качестве критериев оптимизации, обозначены так: Y_σ обозначает $\tilde{\sigma}_p$, $Y_\rho - \tilde{\rho}_{омн}$, $Y_C - \tilde{C}$. Значения Y_C получены следующим образом: по составу образцов вычислили их стоимость ($C = X_1C_1 + X_2C_2 + X_3C_3$, где X_1, X_2, X_3 – процентное содержание по массе соответственно BT-22, ПТМ-1, ПВ-Н70Ю30; C_1, C_2, C_3 – стоимость соответственно BT-22, ПТМ-1, ПВ-Н70Ю30), эти значения были нормированы, так как стоимость конкурирует с σ_p и $\rho_{омн}$, то значения Y_C были получены вычитанием из 1 нормированных значений стоимости.



Таблица 2 – Результаты прессования композитного материала из титаносодержащего материала

№ п/п	Варьируемые факторы			Критерии оптимизации			
	X_1	X_2	X_3	Y_σ	Y_ρ	Y_C	Y
1	50	50	0	0,99	0,828	0	1,818
2	50	50	0	0,996	0,859	0	1,855
3	50	50	0	1	0,906	0	1,906
4	60	30	10	0,729	0,922	0,5	2,15
5	60	30	10	0,731	0,953	0,5	2,184
6	60	30	10	0,734	1	0,5	2,234
7	60	20	20	0,444	0,438	0,668	1,55
8	60	20	20	0,449	0,5	0,668	1,617
9	60	20	20	0,455	0,531	0,668	1,654
10	60	10	30	0,13	0,313	0,832	1,275
11	60	10	30	0,135	0,391	0,832	1,358
12	60	10	30	0,139	0,453	0,832	1,425
13	65	25	10	0,677	0,563	0,661	1,901
14	65	25	10	0,681	0,594	0,661	1,936
15	65	25	10	0,684	0,625	0,661	1,971
16	65	15	20	0,376	0,016	0,835	1,227
17	65	15	20	0,379	0,078	0,835	1,293
18	65	15	20	0,383	0,109	0,835	1,328
19	65	5	30	0	0	1	1
20	65	5	30	0,004	0,047	1	1,051
21	65	5	30	0,006	0,109	1	1,115
22	70	30	0	0,195	0,266	0,646	1,107
23	70	30	0	0,197	0,313	0,646	1,156
24	70	30	0	0,201	0,359	0,646	1,207
25	70	25	5	0,584	0,469	0,766	1,819
26	70	25	5	0,588	0,531	0,766	1,885
27	70	25	5	0,593	0,563	0,766	1,922

3. Постановка и формализация задачи оптимизации

Задача оптимизации композиционного материала заключается в следующем: определить оптимальный состав шихты, при котором прессованием некомпактного титаносодержащего сырья получается заготовка с максимальными механическими свойствами, при минимальных затратах на их получение.

Для решения задачи ввели обобщенный критерий для выбора оптимального состава шихты:

$$Y = \alpha_\sigma Y_\sigma + \alpha_\rho Y_\rho + \alpha_C Y_C . \tag{3}$$

Приняли в первом приближении $\alpha_\sigma = \alpha_\rho = \alpha_C = 1$.

Из физических соображений наложили следующие ограничения:

$$0 \leq X_1 \leq 100, 0 \leq X_2 \leq 100, 0 \leq X_3 \leq 100 , \tag{4}$$



$$X_1 + X_2 + X_3 = 100. \quad (5)$$

Зависимость обобщенного критерия оптимальности технологического процесса от варьируемых факторов представили линейной моделью:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3. \quad (6)$$

Таким образом, поставленная задача свелась к решению задачи линейного программирования: требуется найти состав шихты для прессования композитного материала, при котором целевая функция (6) достигает максимума с учетом ограничений (4, 5).

Решение задачи оптимизации процесса прессования композитного материала

По формуле (3) получили значения целевой функции Y (табл. 2). Модель для Y искали в виде (6) методом наименьших квадратов, решив задачу определения неизвестных коэффициентов b_0, b_1, b_2, b_3 . Была составлена совместная система уравнений для Y путем формирования матрицы из значений X_1, X_2, X_3 . Был получен следующий результат: $Y = 0,01X_1 + 0,032X_2 + 0,015X_3$.

Невязка между экспериментальными и модельными значениями Y составила 0,09. Для ее уменьшения зависимость обобщенного критерия оптимальности технологического процесса от варьируемых факторов представили квадратичной моделью:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_2 + b_5X_1X_3 + b_6X_2X_3 + b_7X_1^2 + b_8X_2^2 + b_9X_3^2. \quad (7)$$

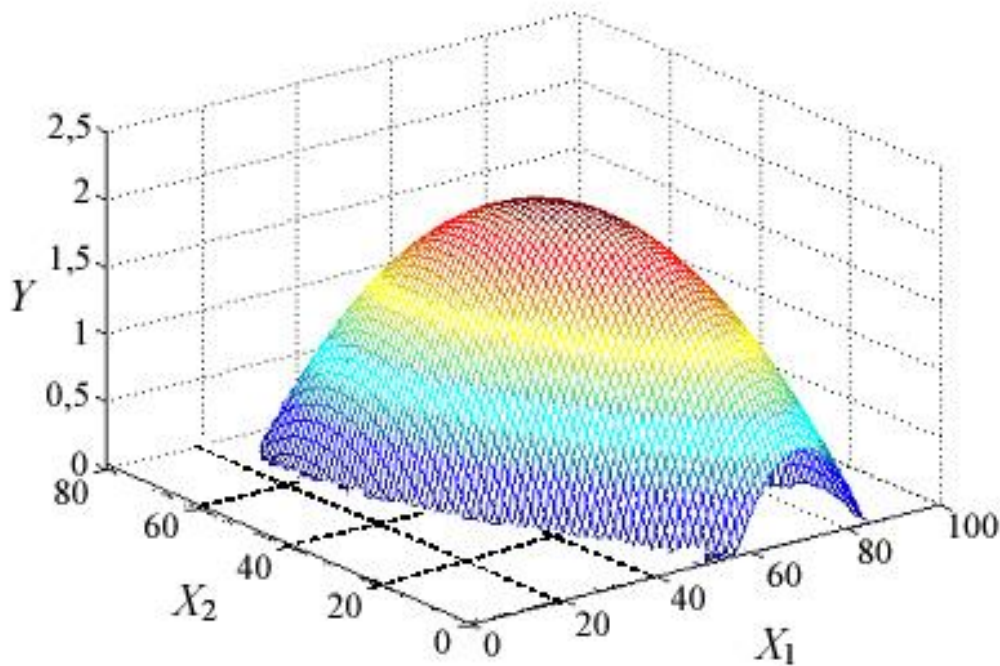
Для этой модели был получен следующий результат:

$$Y = 0,0015X_1X_2 + 0,0017X_1X_3 - 0,0005X_2X_3 - 0,0003b_7X_1^2 - 0,0005X_2^2 - 0,0017X_3^2. \quad (8)$$

Невязка между экспериментальными и модельными значениями Y составила 0,05. На основании равенства (5) выразим X_3 через X_1, X_2 , и изобразим функцию (8) (рис. 3).

Оптимальный состав шихты был получен поиском минимума нелинейной функции (8), умноженной на -1, с равенством $X_1 + X_2 + X_3 = 100$ и в следующих границах $0 \leq X_1 \leq 100, 0 \leq X_2 \leq 100, 0 \leq X_3 \leq 100$ посредством поиска минимума скалярной функции нескольких переменных с ограничениями начиная с начального приближения симплекс методом (функция `fmincon` системы Matlab). Получены следующие оптимальные значения: $X_1 = 55, X_2 = 36, X_3 = 9$. В работе использовался пакет Matlab с лицензией Уральского федерального университета.

Также была сделана оптимизация методом линейного программирования с относительной плотностью не менее 0,751, пределом прочности не менее 700 МПа и стоимостью не более 2035 у.е./кг. Получены следующие оптимальные значения: $X_1 = 77, X_2 = 23$.

Рис. 3. Функция $Y(X_1, X_2)$

4. Заключение

На основе анализа данных экспериментов даны рекомендации по выбору оптимального состава композиционного материала. Использована методика оптимизации получения композита из некомпактного титансодержащего сырья, включающая в себя нормирование, метод наименьших квадратов, поиск минимума обобщенного критерия. По этой методике было определено, что для получения композита из титансодержащего сырья с максимальными плотностью и пределом прочности, и минимальной стоимостью должен быть следующий состав шихты: 55 % порошка из сплава ВТ-22, 36 % порошка титана ПТМ-1, 9 % порошка сплава никель-алюминий, восстановленного ПВ-Н70Ю30. Методом линейного программирования было определено, что для получения композита из титансодержащего сырья с максимальными плотностью и пределом прочности, и минимальной стоимостью с относительной плотностью не менее 0,751, пределом прочности не менее 700 МПа и стоимостью не более 2035 у.е./кг должен быть следующий состав шихты: 77 % порошка из сплава ВТ-22, 23 % порошка титана ПТМ-1.

Литература

1. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. – М. : ВИС-МАТИ, 2009. – 520 с.
2. Плавка и литье титановых сплавов / отв. ред. В. И. Добаткин. – М. : Metallurgia, 1978. – 383 с. – (Титановые сплавы).
3. Порошковая металлургия титановых сплавов: сб. науч. трудов / под ред. Ф. Х. Фроуса, Дж. Е. Смугерески ; пер. с англ. С. Г. Глазунова. – М. : Metallurgia, 1985. – 263 с.
4. Порошковая металлургия титана / В. С. Устинов, Ю. Г. Олесов, В. А. Дрозденко, Л. Н. Антипин. – 2-е изд. – М.: Metallurgia, 1981. – 248 с.
5. Материаловедение и технология композиционных материалов / А. Г. Кобелев, В. И. Лысак, В. Н. Чернышев, Е. В. Кузнецов. – М. : Интермет Инжиниринг, 2006. – 365 с.
6. Штойер Р. Многокритериальная оптимизация. – М. : Радио и связь, 1992. – 504 с.



7. Крючков Д. И., Залазинский А. Г. Гибридный моделирующий комплекс для оптимизации процессов прессования неоднородных материалов // Вестник компьютерных и информационных технологий. – 2013. – № 9. – С.22–28.
8. Modelling of compaction of titanium composite powders / D. I. Kryuchkov, A. G. Zalazinsky, I. M. Berezin, O. V. Romanova // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 1. – P. 48–60. – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.1.048-060. – URL: http://dream-journal.org/issues/2015-1/2015-1_4.html.
9. Исследование свойств порошков VT22 и порошковых материалов на его основе / Т. Л. Щенникова, Г. Г. Залазинский, Б. Р. Гельчинский, О. В. Романова, О. Ф. Рыбалко, Д. И. Крючков, А. Г. Залазинский, И. М. Березин // Перспективные материалы. – 2015. – № 4. – С. 15–20.
10. Moiseev V. N., Sysoeva N. V., Ermolova M. I. Heat treatment of granulated VT22 alloy // Metal Science and Heat Treatment. – 1996. – Vol. 38, iss. 1–2. – P. 42–45. – DOI: 10.1007/BF01153872.



IMPROVING THE THERMAL STABILITY AND HEAT WEAR RESISTANCE OF CARBURIZED CHROMIUM-NICKEL STEEL BY NANOSTRUCTURING FRICTIONAL TREATMENT

A. V. Makarov^{1,2}, N. A. Davydova^{2*}, I. Yu. Malygina², V. V. Lyzhin³, L. G. Korshunov¹

¹*M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, Russian Federation*

²*Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, Russian Federation*

³*Scientific and Production Enterprise «BURINTEKH», 4/1 Yubileynaya St., Ufa, Russian Federation*

*Corresponding author. E-mail: davydova@imach.uran.ru; address for correspondence: 620049, ul. Komsomolskaya 34, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 (343) 375 35 78; fax: +7 (343) 374 53 30

Purpose. Carburized chromium-nickel steels are widely used in the manufacture of drilling tools, gears, shafts, bushings and other parts which may be subjected to thermal effects and significant heating by friction at high speeds of sliding during operation. The aim of the paper is studying the possibilities of increasing the resistance of carburized chromium-nickel steel to thermal softening and heat seizure in the case of high-speed sliding friction by frictional treatment with sliding indenters. **Methods.** Steel 20KhN3A (wt. %: 0.20 C, 0.68 Cr, 2.90 Ni, 0.14 Mo) is subjected to carburizing, three heat treatments (quenching from 810 °C in oil; quenching and deep-freeze treatment at -196 °C; quenching and tempering at 180 °C) and frictional treatment using Al₂O₃ or hard-alloy VK8 indenters. The structure and phase composition of the steel are studied by transmission electron microscopy and X-ray analysis. The effect of tempering temperature in a vacuum at 100 °C to 700 °C on the microhardness of the carburized steel surface and the tribological properties (wear rate and friction coefficient) during unlubricated friction on the steel disk with sliding speeds of 1.5 and 4.5 m/s is determined. **Results:** Friction treatment leads to the formation of a nanostructured surface layer and increases the hardness of the carburized surfaces from 7.3–9.5 to 10.1–11.6 GPa. The presence of metastable retained austenite (25–30 vol. %) in low-tempered steel provides a significant increase in the depth of hardening during friction treatment as a result of the deformation decay of austenite and its transformation into high-strength strain-induced martensite. Nanostructuring frictional treatment improves the resistance to softening of carburized steel with different initial structures during heating to temperatures of 500–600 °C. Frictional treatment of quenched and low-tempered carburized steel enhances the heat wear resistance in tests with sliding friction at high speeds (over 2 m/s), when there is an intense in frictional heat, leading to the thermal softening of the surface. Nanostructuring frictional treatment provides not only a significant increase in wear resistance, but also a decrease in the friction coefficient at sliding speeds of 2.3–3.0 m/s.

Keywords: steel, carburization, quenching, deep-freeze treatment, tempering, frictional treatment, nanocrystalline structure, thermal stability, sliding friction, tribological properties.

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.049-066

References

1. Sagaradze V.S. *Povyshenie nadezhnosti tsementuemykh detalei* [Increasing the Reliability of Carburized Parts]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1975, 216 p. (In Russian).
2. Vinogradov V.N., Sorokin G.M., Pashkov A.N., Rubarkh V.M. *Dolgovechnost burovykh dolot* [Durability of Drill Bits]. Moscow, Nedra Publ., 1977, 256 p. (In Russian).
3. Makarov A.V., Korshunov L.G., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. Effect of laser quenching and subsequent heat treatment on the structure and wear resistance of a cemented steel 20KhN3A.



- Physics of Metals and Metallography*, 2007, vol. 103, no. 5, pp. 507–518. DOI: 10.1134/S0031918X07050110.
4. Lu K., Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment. *Materials Science and Engineering A*, 2004, vol. 375–377, pp. 38–45. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.261.
 5. Sun Y., Bailey R. Improvement in tribocorrosion behavior of 304 stainless steel by surface mechanical attrition treatment. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 253, pp. 284–291. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.057.
 6. Chang S., Pyun Y., Amanov A. Wear and chattering characteristics of rail materials by ultrasonic nanocrystal surface modification. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2015, vol. 16, no. 11, pp. 2403–2410. DOI: 10.1007/s12541-015-0310-z.
 7. Mitrovic S., Adamovic D., Zivic F., Dzunic D., Pantic M. Friction and wear behavior of shot peened surfaces of 36CrNiMo4 and 36NiCrMo16 alloyed steels under dry and lubricated contact conditions. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 290, pp. 223–232. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.050.
 8. Li G., Chen J., Guan D. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of medium carbon steel. *Tribology International*, 2010, vol. 43, pp. 2216–2221. DOI: 10.1016/j.triboint.2010.07.004.
 9. Ba D.M., Ma S.N., Meng F.J., Li C.Q. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of chrome-silicon alloy steel. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 202, pp. 254–260. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.033.
 10. Peng R., Fu L., Zhou L. Improved wear resistance by phase transformation of surface nanocrystalline 1090 steel prepared by sandblasting technique. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 388, pp. 406–411. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.12.103.
 11. Makarov A.V., Korshunov L.G., Osintseva A.L. *A method for processing steel parts*, 2002, RF Patent 2194773. (In Russian).
 12. Makarov A.V., Skorynina P.A., Osintseva A.L., Yurovskikh A.S., Savrai R.A. Improving the tribological properties of the 12Kh18N10T austenitic steel by nanostructuring frictional treatment. *Obrabotka metallov. Tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty*, 2015, no. 4 (69), pp. 80–92. (In Russian).
 13. Makarov A.V., Pozdeeva N.A., Savrai R.A., Yurovskikh A.S., Malygina I.Yu. Improvement of wear resistance of hardened structural steel by nanostructuring frictional treatment. *Journal of Friction and Wear*, 2012, vol. 33, iss. 6, pp. 433–442. DOI: 10.3103/S1068366612060050.
 14. Makarov A.V., Korshunov L.G., Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Savrai R.A. Effect of strengthening friction treatment on the chemical composition, structure, and tribological properties of a high-carbon steel. *Physics of Metals and Metallography*, 2010, vol. 110, iss. 5, pp. 507–521. DOI: 10.1134/S0031918X10110116.
 15. Makarov A.V., Savrai R.A., Gorkunov E.S., Yurovskikh A.S., Malygina I.Yu., Davydova N.A. Structure, mechanical characteristics, and deformation and fractures of quenched structural steel under static and cyclic loading after combined strain-heat nanostructuring treatment. *Physical mesomechanics*, 2015, vol. 18, no. 1, pp. 43–57. DOI: 10.1134/S1029959915010063.
 16. Zammit A., Abela S., Wagner L., Mhaede M., Grech M. Tribological behaviour of shot peened Cu–Ni austempered ductile iron. *Wear*, 2013, vol. 302, pp. 829–836. DOI: 10.1016/j.wear.2012.12.027.
 17. Sun Y. Sliding wear behavior of surface mechanical attrition treated AISI 304 stainless steel. *Tribology International*, 2013, vol. 57, pp. 67–75. DOI: 10.1016/j.triboint.2012.07.015.
 18. Zhou L., Liu G., Han Z., Lu K. Grain size effect on wear resistance of a nanostructured AISI52100 steel. *Scripta Materialia*, 2008, vol. 58, pp. 445–448. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.10.034.



19. Lv X.R., Wang S.G., Liu Y., Long K., Li S., Zhang. Z.D. Effect of nanocrystallization on tribological behaviors of ingot iron. *Wear*, 2008, vol. 264, pp. 535–541. DOI: 10.1016/j.wear.2007.04.010.
20. Yan W., Fang L., Sun K., Xu Y. Effect of surface work hardening on wear behavior of Hadfield steel. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, vol. 460–461, pp. 542–549. DOI: 10.1016/j.msea.2007.02.094.
21. Makarov A.V., Korshunov L.G., Malygina I.Yu., Solodova I.L. Raising the heat and wear resistances of hardened carbon steels by friction strengthening treatment. *Metal Science and Heat Treatment*, 2007, vol. 49, no. 3–4, pp. 150–156. DOI: 10.1007/s11041-007-0028-3.
22. Makarov A.V., Korshunov L.G., Solodova I.L., Malygina I.Yu. Thermal stability and tribological properties of quenched carbon steels hardened by means of surface plastic deformation under conditions of sliding friction. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2006, no. 4, pp. 26–33. (In Russian).
23. Kuznetsov V.P., Makarov A.V., Pozdeeva N.A., Savrai R.A., Yurovskikh A.S., Malygina I.Yu., Kiryakov A.E. Increasing the strength, heat resistance and wear resistance of case-hardened 20Cr steel parts by nanostructuring friction burnishing in turning and milling centers. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*, 2011, no. 9, pp. 3–13. (In Russian).
24. Kuznetsov V.P., Makarov A.V., Psakhie S.G., Savrai R.A., Malygina I.Yu., Davydova N.A. Tribological aspects in nanostructuring burnishing of structural steels. *Physical mesomechanics*, 2014, vol. 17, no. 4, pp. 250–264. DOI: 10.1134/S102995991404002X.
25. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. *Obyemnye nanostrukturnye metallicheskie materialy* [Bulk Nanostructured Metal Materials]. Moscow, Akademkniga Publ., 2007, 398 p. ISBN 978-5-94628-217-8. (In Russian).
26. Stolbovsky A.V., Popov V.V., Popova E.N. Structure and thermal stability of tin bronze nanostructured by high pressure torsion. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 5, pp. 118–132. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.118-132. Available at: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_5_2015_Stolbovsky_A.V._et_al._118_132.pdf.
27. Shirinkina I.G., Brodova I.G., Astafiev V.V. Thermal stability of the ultrafine amts aluminum alloy after high strain-rate deformation. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 5, pp. 72–79. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.072-079. Available at: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_5_2015_Shirinkina_I.G._et_al._072_079.pdf.
28. Liu W.B., Zhang C., Xia Z.X., Yang Z.G., Wang P.H., Chen J.M. Strain-induced refinement and thermal stability of a nanocrystalline steel produced by surface mechanical attrition treatment. *Materials Science and Engineering A*, 2013, vol. 568, pp. 176–183. DOI: 10.1016/j.msea.2012.12.090.
29. Liu W., Zhang C., Yang Z., Xia Z. Microstructure and thermal stability of bulk nanocrystalline alloys produced by surface mechanical attrition treatment. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 292, pp. 556–562. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.008.
30. Makarov A.V., Pozdeeva N.A., Malygina I.Yu. Increasing the microhardness and heat resistance of low-carbon ferrous alloys by surface nanostructuring with friction treatment. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2010, no. 5, pp. 32–38. (In Russian).
31. Makarov A.V., Korshunov L.G., Savrai R.A., Davydova N.A., Malygina I.Yu., Chernenko N.L. Influence of prolonged heating on thermal softening, chemical composition, and evolution of the nanocrystalline structure formed in quenched high-carbon steel upon friction treatment. *Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, no. 3, pp. 303–314. DOI: 10.1134/S0031918X14030065.
32. Makarov A.V., Kogan L.Kh., Gorkunov E.S., Kolobylin Yu.M. Eddy-current evaluation of wear resistance of case-hardened chromium-nickel 20KhN3A steel. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2001, vol. 37, no. 2, pp. 136–144. DOI: 10.1023/A:1016775923534.



33. Korshunov L.G., Makarov A.V., Schastlivtsev V.M., Yakovleva I.L., Osintseva A.L. Structure and wear-resistance of steel U8 after laser treatment. *Physics of Metals and Metallography*, 1988, vol. 66, no. 5, pp. 106–115.
34. Makarov A.V., Korshunov L.G., Schastlivtsev V.M., Solodova I.L., Yakovleva I.L. Structure and abrasive wear resistance of quenched and tempered hypereutectoid carbon steels. *Physics of Metals and Metallography*, 2004, vol. 98, no. 4, pp. 428–443.
35. Gavriilyuk V.G. *Raspredelenie ugleroda v stali* [Distribution of Carbon in Steel]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1987, 208 p. (In Russian).
36. Gromov V.E., Morozov K.V., Ivanov Yu.F., Aksenova K.V., Peregudov O.A., Semin A.P. Formation and evolution of structure-phase states in rails after drawn resource. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2016, iss. 1, pp. 38–44. DOI: 10.17804/2410-9908.2016.1.038-04437. Available at: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_1_2016_Gromov_V.E._et_al._038_044.pdf.
37. Makarov A.V., Savrai R.A., Pozdeeva N.A., Smirnov S.V., Vichuzhanin D.I., Korshunov L.G., Malygina I.Yu. Effect of hardening friction treatment with hard-alloy indenter on microstructure, mechanical properties, and deformation and fracture features of constructional steel under static and cyclic tension. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, iss. 3, pp. 841–852. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.025.
38. Vychuzhanin D.I., Makarov A.V., Smirnov S.V., Pozdeeva N.A., Malygina I.Yu. Stress and Strain and Damage during Frictional Strengthening Treatment of Flat Steel Surface with a Sliding Cylindrical Indenter. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2011, vol. 40, no. 6, pp. 554–560. DOI: 10.3103/S1052618811050190.
39. Kuznetsov V.P., Smolin I.Yu., Dmitriev A.I., Konovalov D.A., Makarov A.V., Kiryakov A.E., Yurovskikh A.S. Finite element simulation of nanostructuring burnishing. *Physical Mesomechanics*, 2013, vol. 16, no. 1, pp. 62–72. DOI: 10.1134/S1029959913010074.
40. Makarov A.V., Gorkunov E.S., Kogan L.Kh., Malygina I.Yu. Estimation of the quality of strengthening frictional treatment and subsequent tempering of eutectoid steel by the eddy-current method. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2009, vol. 45, no. 2, pp. 133–142. DOI: 10.1134/S1061830909020089.
41. Golego N.L. *Skhvatyvanie v mashinakh i metody ego ustraneniya* [Seizure in Machines and Methods for its Elimination]. Kiev, Tekhnika Publ., 1966, 231p. (In Russian).



Подана в журнал: 21.10.2016
УДК 669.141.31:621.785.5:621.787:620.178
DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.049-066

ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ И СОПРОТИВЛЕНИЯ ТЕПЛОВОМУ ИЗНАШИВАНИЮ ЦЕМЕНТИРОВАННОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ

А. В. Макаров^{1,2}, Н. А. Давыдова^{2*}, И. Ю. Малыгина², В. В. Лыжин³, Л. Г. Коршунов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация

³ООО Научно-производственное предприятие «БУРИНТЕХ», ул. Юбилейная, 4/1, г. Уфа, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: davydova@imach.uran.ru; адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 375–35–78; Факс: 374–53–30

Цементуемые хромоникелевые стали широко используются при производстве бурового инструмента, шестерен, валов и других деталей, которые при эксплуатации могут подвергаться значительному фрикционному нагреву. В работе изучены возможности повышения сопротивления термическому разупрочнению и тепловому схватыванию при трении скольжения хромоникелевой цементированной стали 20ХНЗА (мас. %: 0,20 С; 0,68 Cr; 2,90 Ni; 0,14 Mo) за счет проведения фрикционной обработки скользящими инденторами из Al₂O₃ и твердого сплава ВК8. Определяли влияние температуры отпуска в вакууме при 100–700 °С на микротвердость цементированной поверхности стали и трибологические свойства (интенсивность изнашивания и коэффициент трения) при трении без смазки по стальному диску со скоростями скольжения 1,5–4,5 м/с. Установлено, что фрикционная обработка приводит к формированию на цементированной поверхности наноструктурированного упрочненного до 10,1–11,6 ГПа поверхностного слоя. Продемонстрирована роль метастабильного остаточного аустенита, присутствующего в количестве 25–30 об. % в низкоотпущенной стали, в увеличении глубины упрочнения цементированного слоя при фрикционной обработке. У цементированной стали с различными исходными структурами после фрикционной обработки выявлено повышенное сопротивление разупрочнению при нагреве. В результате наноструктурирующей фрикционной обработки закаленной и низкоотпущенной цементированной стали установлено повышение сопротивления тепловому изнашиванию и снижение коэффициента трения при трении скольжения со скоростями более 2 м/с, обуславливающими значительный фрикционный нагрев поверхности трения.

Ключевые слова: сталь, цементация, закалка, обработка холодом, отпуск, фрикционная обработка, нанокристаллическая структура, теплостойкость, трение скольжения, трибологические свойства.

1. Введение

Цементуемые хромоникелевые стали широко используются при производстве бурового инструмента, шестерен, валов, втулок и других деталей, к которым наряду с вязкостью сердцевины предъявляются требования высокой твердости и износостойкости поверхности [1–3]. Цементированный слой в процессе эксплуатации может подвергаться значительному фрикционному нагреву при трении с большими нагрузками и скоростями скольжения. Нагрев возможен также при проведении технологических операций, например при сварке и



шлифовке цементированных изделий. В этой связи актуальным является поиск путей повышения износостойкости и теплостойкости цементированных сталей.

Существенное улучшение прочностных и трибологических свойств металлических материалов может быть достигнуто формированием в их поверхностных слоях субмикроскопических или нанокристаллических структур современными способами интенсивного поверхностного пластического деформирования. В условиях трения скольжения без смазки рост износостойкости и снижение коэффициентов трения стальных поверхностей наблюдались в результате их наноструктурирования ультразвуковыми обработками шариками в вакууме (механическая обработка SMAT – surface mechanical attrition treatment) [4, 5] и индентором [6], различными видами дробеструйной обработки (shot peening [7], high-energy shot peening [8]), бомбардировкой дисперсными (0,4–0,6 мм) стальными частицами [9] и высокоэнергетической пескоструйной обработкой [10].

Эффективным методом финишной обработки поверхностным пластическим деформированием является фрикционная обработка скользящими инденторами [11]. Она позволяет наноструктурировать как пластичные аустенитные стали [12], так и высокопрочные труднодеформируемые закаленные конструкционные [13] и инструментальные [14] углеродистые стали, обеспечивая при этом формирование более качественной поверхности с существенно меньшей шероховатостью [12, 15], чем после дробеструйной обработки [16] и обработки SMAT [17]. При этом фрикционная обработка повышает сопротивление изнашиванию закаленных углеродистых сталей [13] и аустенитной нержавеющей стали [12] при абразивном воздействии и трении скольжения без смазки и со смазкой.

В ряде работ отмечается, что в зависимости от химического состава материала, дисперсности его структуры, способа наноструктурирующей деформационной обработки и условий трибологических испытаний может наблюдаться неоднозначное и даже отрицательное влияние наноструктурирования металлов и сплавов на износостойкость. Так, формирование обработкой SMAT сверхмелкого (8 нм) зерна снижает износостойкость шарикоподшипниковой стали в условиях сухого трения скольжения вследствие значительной хрупкости нанокристаллического слоя, а максимальная износостойкость наблюдается при среднем размере зерна 32 нм, когда достигается оптимальное сочетание прочности и пластичности поверхностного слоя [18]. Из-за низкой пластичности нанокристаллического состояния у объемно наноструктурированного литого железа с размером кристаллитов 50–89 нм отмечается более интенсивное адгезионное изнашивание по сравнению с крупнокристаллическим (размер зерна ~50 мкм) железом [19]. Упрочнение при наноструктурировании дробеструйной обработкой поверхности стали Гадфильда не приводит к повышению сопротивления изнашиванию по закрепленному абразиву большой твердости (корунду), однако обеспечивает рост износостойкости при изнашивании незакрепленным более мягким абразивом [20]. Обработка SMAT нержавеющей аустенитной стали приводит к повышению износостойкости при трении со смазкой, а при сухом трении скольжения не оказывает положительного влияния на сопротивление изнашиванию [17].

В условиях испытаний на трение скольжения со значительными (более 2,0–2,5 м/с) скоростями отмечается рост сопротивления тепловому изнашиванию и снижение коэффициентов трения углеродистых сталей У8 и 35 в результате их упрочнения наноструктурирующей фрикционной обработкой [14, 21, 22]. Однако в случае легированного никелем чугуна не выявлено положительного влияния дробеструйной обработки на износостойкость и коэффициент трения в условиях трения без смазки со скоростью скольжения 4 м/с [16]. Применительно к цементованным сталям имеются сведения о повышении наноструктурирующей обработкой скользящим индентором износостойкости цементированного слоя стали 20Х при абразивном воздействии и сухом трении скольжения с небольшой скоростью (0,07 м/с) [23, 24]. Представляется важным рассмотреть влияние фрикционной обработки на трибологические свойства цементированной хромоникелевой стали в условиях трения с повышен-



ными скоростями скольжения, когда происходит значительный фрикционный нагрев поверхности трения.

Для нано- и субмикроструктурных состояний, сформированных большими пластическими деформациями в различных металлических сплавах, нередко отмечается повышенная термическая стабильность и термическая устойчивость упрочнения, например [25–27]. Высокая термическая стабильность отмечается для поверхностно наноструктурированных обработкой SMAT низкоуглеродистых сталей [28, 29]. Наноструктурированные фрикционной обработкой поверхностные слои закаленных нелегированных низко-, средне- и высокоуглеродистых сталей также наряду с большой твердостью обладают повышенной устойчивостью к термическому разупрочнению [21, 22, 30], включая длительные (до 20 ч) выдержки при 350–550 °С [31]. Для цементированной стали 20X повышенная теплостойкость после фрикционного воздействия установлена только для одного исходного структурного состояния – после закалки с последующим отпуском при 250 °С, который обеспечил практически полный распад остаточного аустенита [23]. Представляет интерес исследовать влияние фрикционной обработки на теплостойкость цементированной хромоникелевой стали с различными исходными структурными состояниями, содержащими как отпущенный, так и неотпущенный мартенсит, а также метастабильный остаточный аустенит.

Цель работы – изучение возможностей повышения сопротивления термическому разупрочнению и тепловому схватыванию при высокоскоростном трении скольжения хромоникелевой цементированной стали 20ХН3А за счет проведения фрикционной обработки скользящими инденторами.

2. Материал и методика эксперимента

Сталь 20ХН3А (0,20 мас. % С; 0,68 мас. % Cr; 2,90 мас. % Ni; 0,14 мас. % Mo) после цементации в твердом карбюризаторе и охлаждения на воздухе от 890 °С подвергали термической обработке по трем режимам: 1) закалке от 810 °С в масле; 2) закалке и охлаждению до –196 °С; 3) закалке и отпуску при 180 °С (выдержка 1–2 ч). После проведения термической обработки образцы подвергали механическому шлифованию и электролитическому полированию в хлорно-уксусном электролите. С целью изучения теплостойкости образцы нагружали при возвратно-поступательном движении полусферическим индентором из микролита Al₂O₃ в безокислительной среде аргона [12] при нормальной нагрузке 490 Н, средней скорости скольжения 0,03 м/с, длине хода 18 мм, количестве двойных ходов 400 (*режим 1*). Отпуск образцов проводили в вакууме при температурах 100–700 °С. Фрикционное нагружение образцов, предназначенных для последующих трибологических и рентгеновских исследований, осуществляли в режиме сканирования всей рабочей поверхности образца индентором из твердого сплава ВК8 в воздушной среде при нормальной нагрузке 980 Н и средней скорости скольжения 0,085 м/с (*режим 2*).

Испытания на трение скольжения без смазки осуществляли на воздухе по схеме *палец-диск* (рис. 1) (диск из стали Х12М, закаленной от 1050 °С и отпущенной при 200 °С, твердостью 63 HRCэ) при скоростях скольжения 1,5–4,5 м/с, нагрузке 98 Н, пути трения 1100–2100 м. Износостойкость оценивали по величине интенсивности изнашивания, которую определяли по формуле $I_h = Q/(\rho SL)$, где Q – потери массы образца, г; ρ – плотность материала образца, г/см³; S – геометрическая площадь контакта, см²; L – путь трения, см. В процессе испытания непрерывно измеряли силу трения (с использованием упругого элемента – кольца с наклеенными на него тензодатчиками) и среднюю температуру в поверхностном слое образца (с помощью термопары хромель-алюмель с диаметром электродов 0,2 мм, которые приваривали на расстоянии ~0,5 мм от рабочей поверхности образца). Коэффициент трения находили как отношение силы трения к нормальной нагрузке $f = F/N$, где F – сила трения, Н; N – нормальная нагрузка, Н.

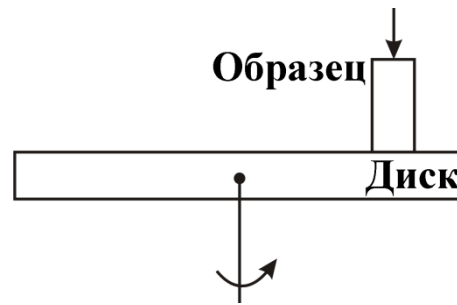


Рис. 1. Схема *палец-диск* трибологических испытаний на трение скольжения

Микротвердость определяли на микротвердомере Leica VMHT AUTO при нагрузке на индентор Виккерса 0,49 Н. Структуру исследовали на электронном микроскопе JEM-200CX методом тонких фольг на просвет с использованием механического шлифования и последующего электролитического одностороннего и двустороннего полирования в хлорно-уксусном электролите. Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного анализа в FeK_{α} -излучении.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Структурные изменения и упрочнение цементированной стали при фрикционной обработке

После цементации стали 20ХН3А в твердом карбюризаторе глубина цементированного слоя составила 1,1–1,3 мм, а максимальная концентрация углерода в слое – 0,95 мас. % [32]. После закалки в масле от 810 °С в цементированном слое формируется мартенсит с преимущественно линзовидной (пластинчатой) морфологией (рис. 2 а), типичной для закаленных высокоуглеродистых сталей, а также 25–30 об. % остаточного аустенита. Внутри мартенситных кристаллов стали, закаленной и отпущенной при 180 °С, содержатся высокодисперсные частицы ϵ -карбидов в виде тонких пластинок и стержней, образующих своеобразный контраст («рябь») (рис. 2 а). В кристаллах же неотпущенного высокоуглеродистого мартенсита подобные выделения отсутствуют [33]. Обработка холодом при температуре жидкого азота приводит к снижению доли остаточного аустенита в структуре цементированного слоя до 5–10 об. %.

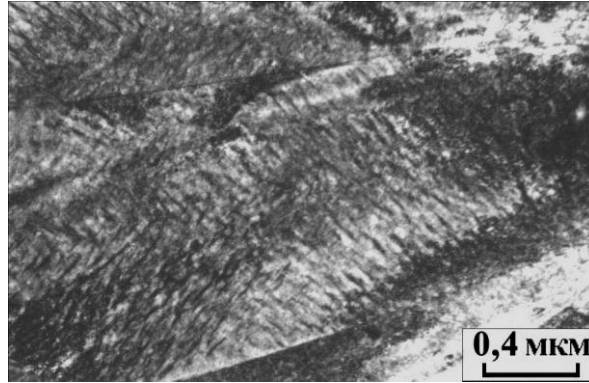
В результате фрикционной обработки в тонком поверхностном слое цементированной стали, претерпевшем наибольшую пластическую деформацию, происходит значительная фрагментация мартенситных кристаллов и формируется структура с размерами сильно разориентированных кристаллитов от нескольких нм до 100 нм и характерным кольцевым видом микроэлектроннограммы (рис. 2 б, в). Следовательно при фрикционной обработке такого высокопрочного и труднодеформируемого материала как цементированная сталь формируется неоднородная нанокристаллическая структура. Это свидетельствует о развитии пластической деформации поверхностного слоя цементированной стали по ротационному механизму, чему способствует отсутствие смазки в зоне взаимодействия индентора и обрабатываемой поверхности и, соответственно, достаточно высокий коэффициент трения ($f > 0,2$) в процессе фрикционной обработки.

Проведенные рентгеновские (рис. 3) и электронно-микроскопические (рис. 2 б, в) исследования показали, что при фрикционной обработке на цементированной поверхности происходит практически полное превращение 25–30 об. % остаточного аустенита в нанокристаллический мартенсит деформации.

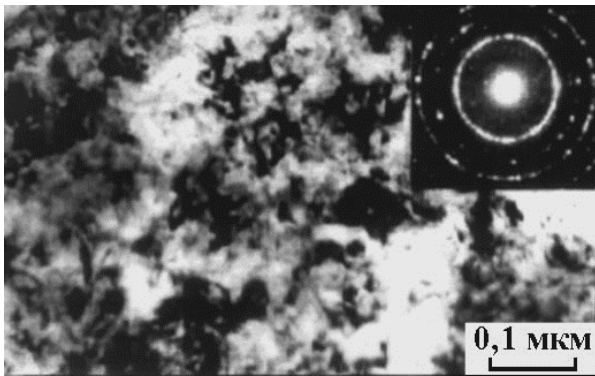
На рис. 3 приведены результаты послойного (при последовательном электролитическом электрополировании) рентгеновского и микродюриметрического анализа поверхностного слоя низкоотпущенной стали, упрочненной при сканировании всей рабочей поверхно-



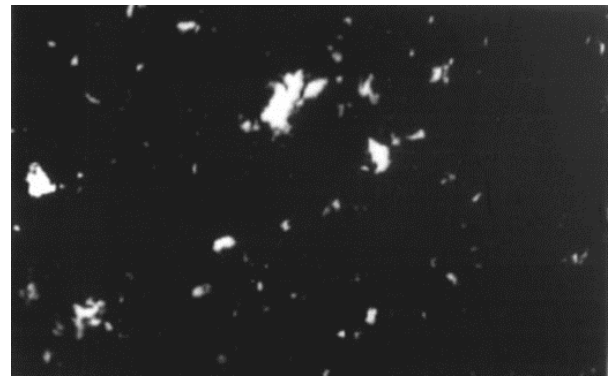
сти образца твердосплавным индентором. Видно, что почти полный деформационный распад остаточного аустенита происходит в слое толщиной 15–26 мкм. Частичный распад остаточного аустенита распространяется на гораздо большую глубину и только на расстоянии более 200 мкм от поверхности трения количество γ -фазы в структуре достигает исходных (до фрикционной обработки) 25 об. %.



a



б



в

Рис. 2. Структура цементированного слоя стали 20ХН3А после закалки от 810 °С в масле, отпуска при 180 °С (2 ч) (*a*) и последующей фрикционной обработки твердосплавным индентором (*режим 2*) (*б, в*): *a, б* – светлопольные изображения; *в* – темнопольное изображение в рефлексе (110) α

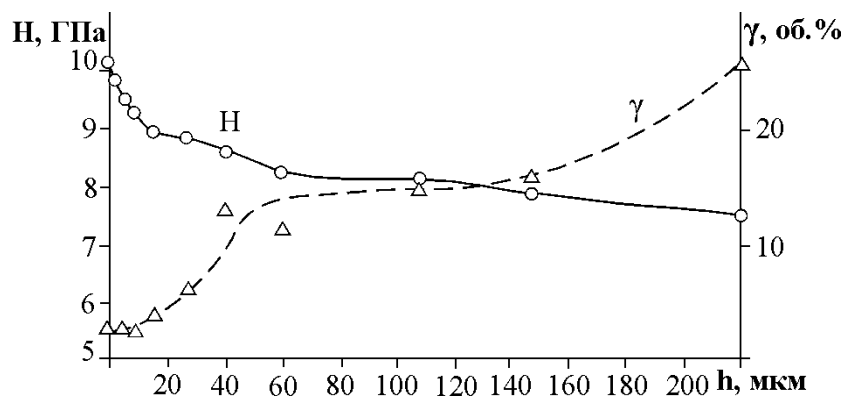


Рис. 3. Изменение микротвердости *H* и количества остаточного аустенита γ по глубине поверхностного слоя (*h* – расстояние от поверхности) цементированной стали 20ХН3А, подвергнутой закалке от 810 °С, отпуску при 180 °С и фрикционной обработке твердосплавным индентором (*режим 2*)



Важно отметить, что у низкоотпущенной высокоуглеродистой стали У8, содержащей в структуре ≤ 5 об. % остаточного аустенита, после фрикционной обработки в поверхностном слое наблюдается близкий к экспоненциальному закону резкий характер снижения микротвердости, в результате чего толщина упрочненного слоя достигает лишь 40 мкм [14]. Рис. 3 показывает, что наличие в низкоотпущенной цементированной стали 25–30 об. % метастабильного остаточного аустенита обеспечивает существенный рост глубины упрочнения при фрикционной обработке вследствие деформационного распада аустенита и его превращения в высокопрочный мартенсит деформации.

Как следует из данных таблицы, цементированная сталь 20ХН3А после трех рассматриваемых режимов термической обработки характеризуется различными уровнями микротвердости. После закалки в масле от 810 °С, когда в структуре цементированной стали наряду с высокоуглеродистым мартенситом присутствует достаточно большое количество (25–30 об. %) остаточного аустенита, микротвердость составляет 8,2 ГПа. Проведение дополнительной обработки холодом при температуре жидкого азота обеспечивает повышение микротвердости закаленной стали до 9,5 ГПа вследствие уменьшения доли γ -фазы до 5–10 об. %. Низкотемпературный отпуск при 180 °С, вызывающий снижение тетрагональности мартенсита и переход атомов углерода из октаэдрических пор кристаллической решетки в выделяющиеся из твердого раствора частицы гексагонального ϵ -карбида, приводит к снижению микротвердости до 7,3 ГПа (таблица).

Микротвердость Н цементированной стали 20ХН3А после термической обработки и последующей фрикционной обработки по различным режимам

Термическая обработка	Микротвердость Н, ГПа		
	После термической обработки	После фрикционной обработки по режиму 1	После фрикционной обработки по режиму 2
Закалка от 810 °С в масле	8,2	11,6	10,1
Закалка от 810 °С в масле + охлаждение до -196 °С	9,5	11,4	10,7
Закалка от 810 °С в масле + отпуск 180 °С	7,3	11,3	10,2

Однако, несмотря на различные исходные уровни микротвердости, достигаемые проведением термической обработки по трем режимам, после фрикционной обработки индентором из микролита Al_2O_3 в безокислительной среде аргона цементированная сталь 20ХН3А имеет приблизительно одинаковый уровень микротвердости (11,3–11,6 ГПа) (таблица). Деформационному упрочнению цементированной стали способствует не только сильное диспергирование структуры вплоть до нанокристаллического состояния (рис. 2 б, в), но и развитие в тонком поверхностном слое фазовых и структурных превращений. Так, в упрочнение при фрикционной обработке закаленной и низкоотпущенной стали, содержащей на цементированной поверхности 25–30 об. % метастабильного остаточного аустенита, значительный вклад вносит полное превращение аустенита в нанокристаллический мартенсит деформации, соответствующий по твердости деформированному трением мартенситу охлаждения [3, 34].

В упрочнении неотпущенного мартенсита охлаждения и мартенсита деформации под действием фрикционного нагружения важнейшую роль играют развивающиеся в тетрагональной α -фазе процессы деформационного динамического старения [33], которое характеризуется образованием сегрегаций из атомов углерода на возникающих при трении многочисленных дислокациях. Большая энергия взаимодействия дислокаций с сегрегациями из атомов углерода обуславливает сильное закрепление дислокаций [35] и является одной из



важнейших причин повышенной эффективной прочности поверхностей трения и износостойкости углеродсодержащих сплавов.

Высокий уровень упрочнения при фрикционной обработке низкоотпущенной (при 180 °С) цементированной стали 20ХН3А (таблица) обусловлен не только превращением метастабильного аустенита, но и деформационным распадом (диссоциацией) ϵ -карбидной фазы, что ранее было рассмотрено для низкоотпущенной высокоуглеродистой нелегированной стали У8 [14]. Деформационное растворение карбидной фазы наблюдали и в других случаях поверхностного наноструктурирования различных сталей, например, при обработке SMAT [28], высокоэнергетической пескоструйной обработке [10] и при длительной эксплуатации рельса [36]. Развитию указанных процессов способствует высокая энергия взаимодействия атомов углерода с дислокациями (0,8 эВ), превышающая энергию взаимодействия атомов углерода с атомами железа в ϵ -карбиде (0,27 эВ) [35].

Из приведенных в таблице данных следует также, что при фрикционной обработке цементированной стали твердосплавным индентором на воздухе при средней скорости скольжения 0,085 м/с (*режим 2*) достигается меньший уровень деформационного упрочнения ($H = 10,1\text{--}10,7$ ГПа) нанокристаллических структур трения, чем при фрикционной обработке индентором из микролита Al_2O_3 в безокислительной среде аргона при средней скорости скольжения 0,03 м/с ($H = 11,3\text{--}11,6$ ГПа). Это может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых, меньшим коэффициентом трения, реализуемом при фрикционной обработке твердосплавным индентором ($f = 0,23$ [32]), чем при нагружении микролитом ($f > 0,40$), поскольку у содержащегося в твердом сплаве ВК8 кобальте с ГПУ-кристаллической решеткой пластическая деформация осуществляется легким базисным скольжением при минимальном числе систем скольжения ($n = 3$). Как показало конечно-элементное математическое моделирование процесса обработки скользящими инденторами [37–39], в накоплении пластической деформации при воздействии скользящим индентором определяющую роль играет сдвиговая компонента деформации и, соответственно, с уменьшением коэффициента трения при использовании индентора из ВК8 снижается величина накопленной в поверхностном слое деформации.

Во-вторых, использование при фрикционной обработке индентором из сплава ВК8 воздушной среды (в отличие от безокислительной среды аргона при обработке индентором из Al_2O_3) может привести к охрупчиванию кислородом возникающих нанокристаллических структур и, тем самым, к снижению их способности к накоплению пластической деформации. И в-третьих, существенно более высокая скорость обработки твердосплавным индентором ($V = 0,085$ м/с), чем при использовании индентора из микролита ($V = 0,03$ м/с), обуславливает более значительный фрикционный нагрев цементированной поверхности. Это может также отрицательно повлиять на величину деформационного упрочнения цементированной поверхности индентором из твердого сплава ВК8.

3.2. Влияние фрикционной обработки на сопротивление термическому разупрочнению цементированной стали

Как следует из данных, представленных на рис. 4, фрикционная обработка обеспечивает значительное повышение теплостойкости цементированной хромоникелевой стали независимо от ее исходного структурного состояния после термической обработки. Это проявляется в замедленном разупрочнении при часовом отпуске наноструктурированного поверхностного слоя (кривые 2) по сравнению с разупрочнением термообработанной крупнокристаллической стали (кривые 1). В результате упрочненная фрикционной обработкой цементированная сталь 20ХН3А сохраняет микротвердость поверхности на уровне микротвердости недеформированного состояния (рис. 4, пунктирные линии) до температур отпуска 400–500 °С. Значительное преимущество в твердости у наноструктурированных состояний наблюдается после нагрева до температуры 500 °С по сравнению с закаленной (рис. 4 а), а



также дополнительно обработанной холодом (рис. 4 б) сталью, и до температуры 600 °С по сравнению с низкоотпущенной при 180 °С сталью (рис. 4 в).

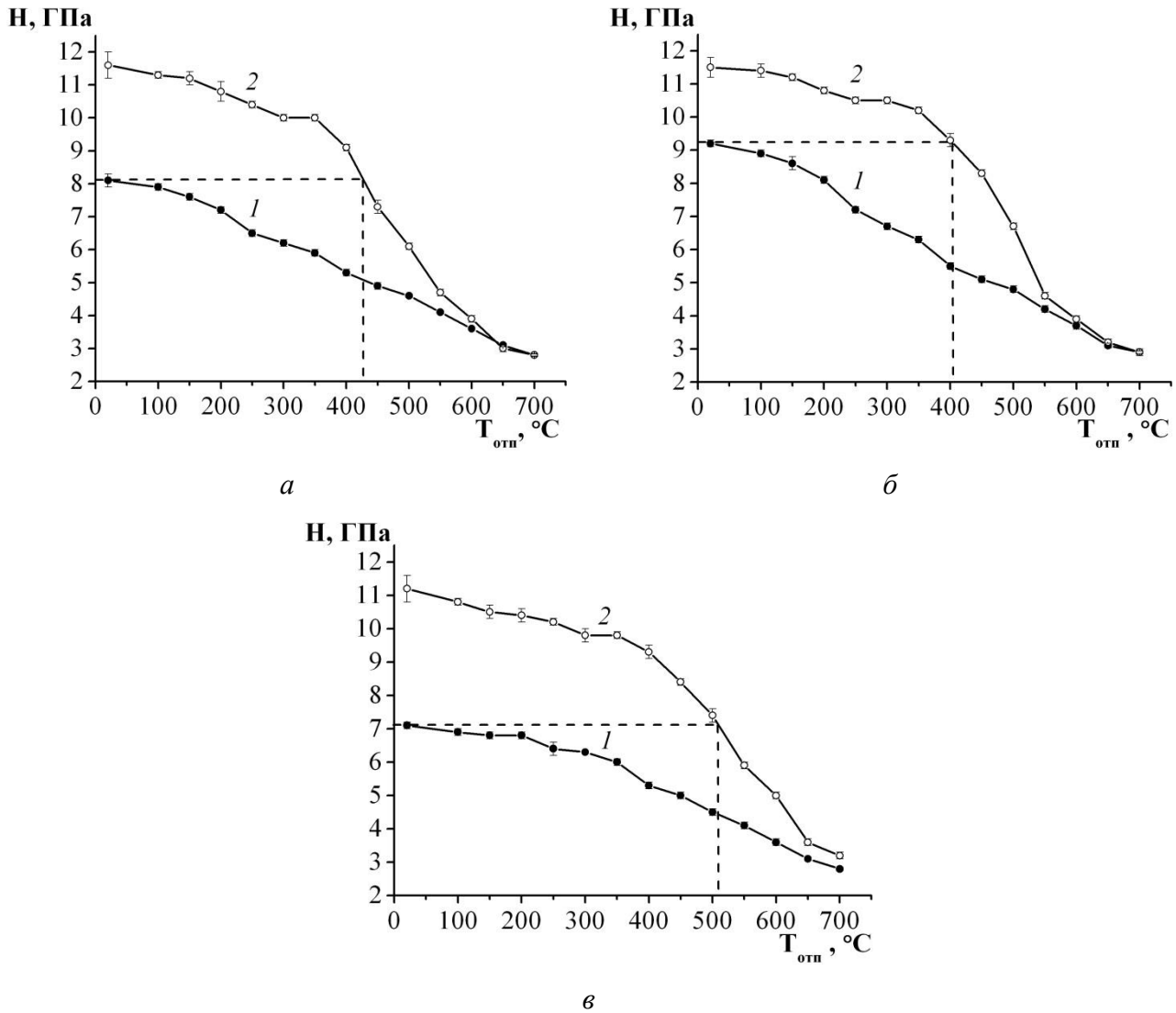


Рис. 4. Влияние температуры отпуска $T_{отп}$ на микротвердость H цементированной стали 20ХН3А после закалки от 810 °С в масле (а), закалки от 810 °С в масле и обработки холодом при -196 °С (б), закалки от 810 °С в масле и отпуска при 180 °С (1 ч) (в):
1 – термическая обработка; 2 – термическая обработка + фрикционная обработка индентором из Al_2O_3 по режиму 1

С учетом проведенных в работах [21, 22, 30, 31, 40] детальных электронно-микроскопических и рентгеновских исследований углеродистых сталей, подвергнутых фрикционной обработке и последующему нагреву, можно предложить следующие причины установленного на рис. 4 повышенного сопротивления термическому разрушению нанокристаллических структур, сформированных при фрикционной обработке в поверхностных слоях закаленной, обработанной холодом, а также низкоотпущенной цементированной стали 20ХН3А: 1) сохранение в сильнодеформированном слое преимущественно нанокристаллической структуры α -фазы при нагреве до температур не менее 350 °С; 2) эффективное закрепление дислокаций сегрегациями из атомов углерода в результате деформационного растворения карбидной фазы и активизации в нанокристаллическом мартенсите охлаждения и мартенсите деформации процессов деформационного динамического старения; 3) торможение формирования и роста карбидных частиц и процессов возврата при нагреве деформирован-



ного трением поверхностного слоя; 4) отсутствие аномального роста рекристаллизованных зерен при высокотемпературных выдержках.

Как отмечалось в работе [31], важнейшей причиной повышенной термической устойчивости и микротвердости при нагреве нанокристаллических структур трения является большая энергия взаимодействия атомов углерода с дислокациями (дислокационными скоплениями) в α -фазе, которая превышает энергию связи между атомами углерода и железа в цементите. Это приводит не только к эффективному закреплению дислокаций углеродом, но и способствует замедлению процессов выделения и роста карбидов при нагреве сильно деформированного мартенсита. Дисперсная карбидная фаза в свою очередь препятствует росту зерен и разупрочнению α -фазы при нагреве.

Сравнительный анализ представленных на рис. 4 результатов по цементированной хромоникелевой стали с аналогичными данными по нелегированной стали У8 [21, 40] показывает, что дополнительное легирование никелем (2,90 мас. % Ni) несколько снижает прочность и сопротивление термическому разупрочнению при нагреве до 100–350 °С нанокристаллической структуры высокоуглеродистых сталей вследствие отрицательного влияния никеля на энтальпию связи дислокаций с примесными атомами углерода [35].

3.3. Влияние фрикционной обработки на сопротивление тепловому изнашиванию низкоотпущенной цементированной стали

В условиях трибологических испытаний на трение скольжения по стальному диску увеличение скорости скольжения сопровождается ростом тепловыделения в поверхностном слое контактирующих материалов (фрикционный нагрев). Это отражается в повышении средней объемной температуры в поверхностном слое образца и приводит к разупрочнению поверхностного слоя и переходу от нормального механо-химического изнашивания к катастрофическому тепловому изнашиванию (схватывание II рода) [41].

Рис. 5 показывает, что у закаленной и отпущенной при 180 °С цементированной стали 20ХН3А уже при повышении скорости скольжения от 1,5 до 2,3 м/с происходит увеличение от 150 до 350 °С средней температуры в поверхностном слое образца и соответствующий сильный рост интенсивности изнашивания (на порядок), а также коэффициента трения (кривые 1). При скоростях скольжения 3,0–4,5 м/с у низкоотпущенной стали с крупнокристаллической структурой (рис. 2 а) наблюдается дальнейшее повышение интенсивности изнашивания и тепловыделения в поверхностном слое (рис. 5, кривые 1). Следует принимать во внимание, что температура фрикционного нагрева непосредственно на поверхности трения может превышать среднюю объемную температуру поверхностного слоя толщиной ~1 мм, измеряемую термопарами, приваренными на расстоянии ~0,5 мм от поверхности.

У стали, подвергнутой фрикционной обработке, при скоростях скольжения 1,5–3,0 м/с развивается окислительно-усталостный механизм изнашивания, характеризующийся низкими значениями интенсивности изнашивания и сохранением температуры в поверхностном слое образца на уровне 150–170 °С (рис. 5, кривые 2). И только при максимальной исследованной скорости скольжения 4,5 м/с у наноструктурированной стали происходит переход к тепловому схватыванию, а температура в поверхностном слое образца возрастает до 600 °С. Следовательно, наноструктурирующая фрикционная обработка приводит к существенному росту сопротивления низкоотпущенной цементированной стали 20ХН3А тепловому схватыванию в условиях трения скольжения с большими скоростями ($V > 2$ м/с). Это выражается в снижении на один-два порядка интенсивности изнашивания у деформированной трением стали (рис. 5).

Из данных рис. 5 следует также, что при скоростях скольжения $V = 2,3$ –3,0 м/с наноструктурирующая фрикционная обработка обеспечивает по сравнению с крупнокристаллическим закаленным и отпущенным состоянием не только значительный рост износостойкости, но и пониженный коэффициент трения. Это обусловлено локализацией деформации в



более тонких поверхностных слоях при трении цементированного слоя, дополнительно упрочненного фрикционной обработкой.

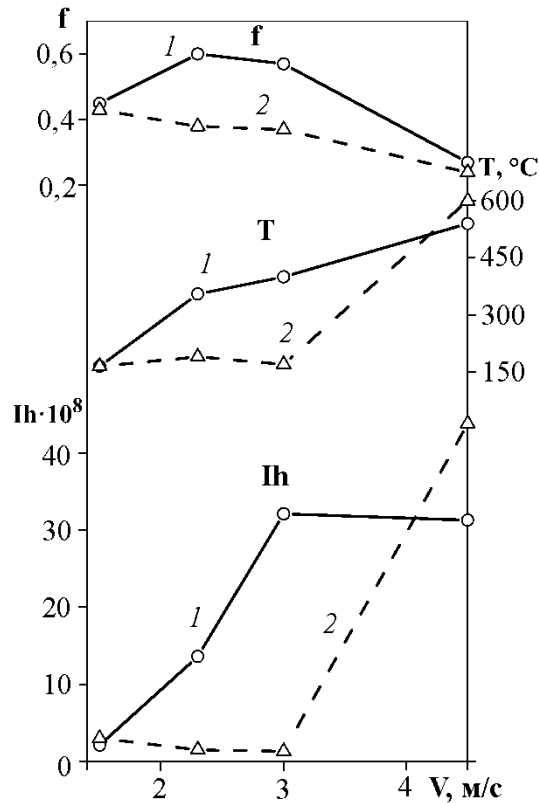


Рис. 5. Влияние скорости скольжения V на интенсивность изнашивания I_h , коэффициент трения f и температуру поверхностного слоя T цементированной стали 20ХН3А: 1 – закалка от 810 °С в масле + отпуск при 180 °С; 2 – закалка от 810 °С в масле + отпуск при 180 °С + фрикционная обработка твердосплавным индентором по режиму 2

Улучшение в результате фрикционной обработки трибологических характеристик закаленной и низкоотпущенной цементированной хромоникелевой стали при трении с большими скоростями во многом обусловлено повышенной теплостойкостью наноструктурированного поверхностного слоя (рис. 4 в), эффективным закреплением углеродом дислокаций в нанокристаллическом мартенсите охлаждения и мартенсите деформации, которое сохраняется и в процессе значительного фрикционного нагрева.

4. Заключение

Фрикционная обработка скользящим индентором приводит к формированию наноструктурированного поверхностного слоя и повышению твердости от 7,3–9,5 до 10,1–11,6 ГПа цементированной поверхности стали 20ХН3А (мас. %: 0,20 С; 0,68 Cr; 2,90 Ni; 0,14 Мо), подвергнутой различным термическим обработкам, включающим закалку в масле, обработку холодом и низкотемпературный отпуск. Интенсивное упрочнение обусловлено сильным диспергированием структуры поверхностного слоя, деформационным превращением метастабильного аустенита в мартенсит деформации, эффективным развитием в мартенсите охлаждения и мартенсите деформации процессов деформационного динамического старения, а также деформационным распадом (диссоциацией) ϵ -карбидной фазы при фрикционном нагружении низкоотпущенной стали. Наличие в низкоотпущенной стали 25–30 об. % метастабильного остаточного аустенита обеспечивает существенный рост глубины упрочне-



ния при фрикционной обработке вследствие деформационного распада аустенита и его превращения в высокопрочный мартенсит деформации.

Независимо от исходного структурного состояния, сформированного термической обработкой, наноструктурирующая фрикционная обработка обеспечивает цементированной хромоникелевой стали значительное повышение сопротивления разупрочнению при нагреве до температур 500–600 °С.

Фрикционная обработка закаленной и низкоотпущенной цементированной стали 20ХН3А повышает сопротивление тепловому изнашиванию при испытаниях на трение скольжения с большими скоростями (более 2 м/с), когда имеет место интенсивный фрикционный нагрев, приводящий к термическому разупрочнению поверхности. Повышенная фрикционная теплостойкость наноструктурированного слоя обусловлена его стойкостью к термическому разупрочнению. При скоростях скольжения 2,3–3,0 м/с наноструктурирующая фрикционная обработка обеспечивает не только значительный рост износостойкости, но и снижение коэффициента трения цементированной стали.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Комплексной программы УрО РАН, проект №15-9-12-45. Электронно-микроскопическое исследование выполнено в ЦКП «Электронная микроскопия» УрО РАН – отделе электронной микроскопии «Испытательного центра нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН. Микродюрометрические измерения выполнены в ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

Литература

1. Сагарадзе В. С. Повышение надежности цементуемых деталей. – М. : Машиностроение, 1975. – 216 с.
2. Долговечность буровых долот / В. Н. Виноградов, Г. М. Сорокин, А. Н. Пашков, В. М. Рубарх. – М. : Недра, 1977. – 256 с.
3. Effect of laser quenching and subsequent heat treatment on the structure and wear resistance of a cemented steel 20KhN3A / A. V. Makarov, L. G. Korshunov, I. Yu. Malygina, A. L. Osintseva // *Physics of Metals and Metallography*. – 2007. – Vol. 103, no. 5. – P. 507–518. – DOI: 10.1134/S0031918X07050110.
4. Lu K., Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 38–45. – DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.261.
5. Sun Y., Bailey R. Improvement in tribocorrosion behavior of 304 stainless steel by surface mechanical attrition treatment // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 253. – P. 284–291. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.057.
6. Chang S., Pyun Y., Amanov A. Wear and chattering characteristics of rail materials by ultrasonic nanocrystal surface modification // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. – 2015. – Vol. 16, no. 11. – P. 2403–2410. – DOI: 10.1007/s12541-015-0310-z.
7. Friction and wear behavior of shot peened surfaces of 36CrNiMo4 and 36NiCrMo16 alloyed steels under dry and lubricated contact conditions / S. Mitrovic, D. Adamovic, F. Zivic, D. Dzunic, M. Pantic // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 290. – P. 223–232. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.050.
8. Li G., Chen J., Guan D. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of medium carbon steel // *Tribology International*. – 2010. – Vol. 43. – P. 2216–2221. – DOI: 10.1016/j.triboint.2010.07.004.
9. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of chrome-silicon alloy steel / D. M. Ba, S. N. Ma, F. J. Meng, C. Q. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 202. – P. 254–260. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.033.



10. Peng R., Fu L., Zhou L. Improved wear resistance by phase transformation of surface nanocrystalline 1090 steel prepared by sandblasting technique // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 388. – P. 406–411. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.12.103.
11. Способ обработки стальных изделий : пат. 2194773 Рос. Федерация / Макаров А. В., Коршунов Л. Г., Осинцева А. Л. – 2000120723/02 ; заявл. 01.08.2000 ; опубл. 20.12.2002, Бюл. № 35.
12. Повышение трибологических свойств аустенитной стали 12X18H10T наноструктурирующей фрикционной обработкой / А. В. Макаров, П. А. Скорынина, А. Л. Осинцева, А. С. Юровских, Р. А. Саврай // *Обработка металлов. Технология, оборудование, инструменты*. – 2015. – № 4 (69). – С. 80–92.
13. Improvement of wear resistance of hardened structural steel by nanostructuring frictional treatment / A. V. Makarov, N. A. Pozdeeva, R. A. Savrai, A. S. Yurovskikh, I. Yu. Malygina. – *Journal of Friction and Wear*. – 2012. – Vol. 33, iss. 6. – P. 433–442. – DOI: 10.3103/S1068366612060050.
14. Effect of strengthening friction treatment on the chemical composition, structure, and tribological properties of a high-carbon steel / A. V. Makarov, L. G. Korshunov, V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh, R. A. Savrai // *Physics of Metals and Metallography*. – 2010. – Vol. 110, iss. 5. – P. 507–521. – DOI: 10.1134/S0031918X10110116.
15. Structure, mechanical characteristics, and deformation and fractures of quenched structural steel under static and cyclic loading after combined strain-heat nanostructuring treatment / A. V. Makarov, R. A. Savrai, E. S. Gorkunov, A. S. Yurovskikh, I. Yu. Malygina, N. A. Davydova // *Physical Mesomechanics*. – 2015. – Vol. 18, no. 1. – P. 43–57. – DOI: 10.1134/S1029959915010063.
16. Tribological behavior of shot peened Cu–Ni austempered ductile iron / A. Zammit, S. Abela, L. Wagner, M. Mhaede, M. Grech // *Wear*. – 2013. – Vol. 302. – P. 829–836. – DOI: 10.1016/j.wear.2012.12.027.
17. Sun Y. Sliding wear behavior of surface mechanical attrition treated AISI 304 stainless steel // *Tribology International*. – 2013. – Vol. 57. – P. 67–75. – DOI: 10.1016/j.triboint.2012.07.015.
18. Grain size effect on wear resistance of a nanostructured AISI52100 steel / L. Zhou, G. Liu, Z. Han, K. Lu // *Scripta Materialia*. – 2008. – Vol. 58. – P. 445–448. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.10.034.
19. Effect of nanocrystallization on tribological behaviors of ingot iron / X. R. Lv, S. G. Wang, Y. Liu, K. Long, S. Li, Z. D. Zhang // *Wear*. – 2008. – Vol. 264, iss. 7–8. – P. 535–541. – DOI: 10.1016/j.wear.2007.04.010.
20. Effect of surface work hardening on wear behavior of Hadfield steel / W. Yan, L. Fang, K. Sun, Y. Xu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 460–461. – P. 542–549. – DOI: 10.1016/j.msea.2007.02.094.
21. Raising the heat and wear resistances of hardened carbon steels by friction strengthening treatment / A. V. Makarov, L. G. Korshunov, I. Yu. Malygina, I. L. Solodova // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2007. – Vol. 49, no. 3–4. – P. 150–156. – DOI: 10.1007/s11041-007-0028-3.
22. Твердость, теплостойкость и трибологические свойства закаленных углеродистых сталей, упрочненных в условиях трения скольжения / А. В. Макаров, Л. Г. Коршунов, И. Л. Солодова, И. Ю. Малыгина // *Деформация и разрушение материалов*. – 2006. – № 4. – С. 26–33.
23. Повышение прочности, теплостойкости и износостойкости деталей из цементированной стали 20X наноструктурирующим фрикционным выглаживанием на токарно-фрезерных центрах / В. П. Кузнецов, А. В. Макаров, Н. А. Поздеева, Р. А. Саврай, А. С. Юровских, И. Ю. Малыгина, А. Е. Киряков // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2011. – № 9. – С. 3–13.



24. Tribological aspects in nanostructuring burnishing of structural steels / V. P. Kuznetsov, A. V. Makarov, S. G. Psakhie, R. A. Savrai, I. Yu. Malygina, N. A. Davydova // *Physical Mesomechanics*. – 2014. – Vol. 17, no. 4. – P. 250–264. – DOI: 10.1134/S102995991404002X.
25. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы. – М. : Академкнига, 2007. – 398 с.
26. Stolbovsky A. V. , Popov V. V., Popova E. N. Structure and thermal stability of tin bronze nanostructured by high pressure torsion // *Diagnosics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2015. – Iss. 5. – P. 118–132. – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.118-132. – URL: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_5_2015_Stolbovsky_A.V._et_al._118_132.pdf.
27. Shirinkina I. G., Brodova I. G., Astafiev V. V. Thermal stability of the ultrafine amts aluminum alloy after high strain-rate deformation // *Diagnosics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2015. – Iss. 5. – P. 72–79. – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.072-079. – URL: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_5_2015_Shirinkina_I.G._et_al._072_079.pdf.
28. Strain-induced refinement and thermal stability of a nanocrystalline steel produced by surface mechanical attrition treatment / W. B. Liu, C. Zhang, Z. X. Xia, Z. G. Yang, P. H. Wang, J. M. Chen // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – Vol. 568. – P. 176–183. – DOI: 10.1016/j.msea.2012.12.090.
29. Microstructure and thermal stability of bulk nanocrystalline alloys produced by surface mechanical attrition treatment / W. Liu, C. Zhang, Z. Yang, Z. Xia // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 292. – P. 556–562. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.008.
30. Макаров А. В., Поздеева Н. А., Малыгина И. Ю. Повышение микротвердости и теплоустойчивости низкоуглеродистых сплавов железа при наноструктурировании поверхности фрикционной обработкой // *Деформация и разрушение материалов*. – 2010. – № 5. – С. 32–38.
31. Influence of prolonged heating on thermal softening, chemical composition, and evolution of the nanocrystalline structure formed in quenched high-carbon steel upon friction treatment / A. V. Makarov, L. G. Korshunov, R. A. Savrai, N. A. Davydova, I. Yu. Malygina, N. L. Chernenko // *Physics of Metals and Metallography*. – 2014. – Vol. 115, no. 3. – P. 303–314. – DOI: 10.1134/S0031918X14030065.
32. Eddy-current evaluation of wear resistance of case-hardened chromium-nickel 20KhN3A steel / A. V. Makarov, L. Kh. Kogan, E. S. Gorkunov, Yu. M. Kolobylin // *Russian Journal of Non-destructive Testing*. – 2001. – Vol. 37, no. 2. – P. 136–144. – DOI: 10.1023/A:1016775923534.
33. Structure and wear-resistance of steel U8 after laser treatment / L. G. Korshunov, A. V. Makarov, V. M. Schastlivtsev, I. L. Yakovleva, A. L. Osintseva // *Physics of Metals and Metallography*. – 1988. – Vol. 66, no. 5. – P. 106–115.
34. Structure and abrasive wear resistance of quenched and tempered hypereutectoid carbon steels / A. V. Makarov, L. G. Korshunov, V. M. Schastlivtsev, I. L. Solodova, I. L. Yakovleva // *Physics of Metals and Metallography*. – 2004. – Vol. 98, no. 4. – P. 428–443.
35. Гаврилюк В. Г. Распределение углерода в стали. – Киев : Наукова думка, 1987. – 208 с.
36. Formation and evolution of structure-phase states in rails after drawn resource / V. E. Gromov, K. V. Morozov, Yu. F. Ivanov, K. V. Aksenova, O. A. Peregudov, A. P. Semin // *Diagnosics, Resource and Mechanics of materials and structures*. – 2016. – Iss. 1. – P. 38–44. – DOI: 10.17804/2410-9908.2016.1.038-044. – URL: http://dream-journal.org/DREAM_Issue_1_2016_Gromov_V.E._et_al._038_044.pdf.
37. Effect of hardening friction treatment with hard-alloy indenter on microstructure, mechanical properties, and deformation and fracture features of constructional steel under static and cyclic tension / A. V. Makarov, R. A. Savrai, N. A. Pozdeeva, S. V. Smirnov, D. I. Vichuzhanin, L. G. Korshunov, I. Yu. Malygina // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205, iss. 3. – P. 841–852. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.025.
38. Stress and Strain and Damage during Frictional Strengthening Treatment of Flat Steel Surface with a Sliding Cylindrical Indenter / D. I. Vychuzhanin, A. V. Makarov, S. V. Smirnov,



- N. A. Pozdeeva, I. Yu. Malygina // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. – 2011. – Vol. 40, no. 6. – P. 554–560. – DOI: 10.3103/S1052618811050190.
39. Finite element simulation of nanostructuring burnishing / V. P. Kuznetsov, I. Yu. Smolin, A. I. Dmitriev, D. A. Konovalov, A. V. Makarov, A. E. Kiryakov, A. S. Yurovskikh // Physical Mesomechanics. – 2013. – Vol. 16, no. 1. – P. 62–72. – DOI: 10.1134/S1029959913010074.
40. Estimation of the quality of strengthening frictional treatment and subsequent tempering of eutectoid steel by the eddy-current method / A. V. Makarov, E. S. Gorkunov, L. Kh. Kogan, I. Yu. Malygina // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2009. – Vol. 45, no. 2. – P. 133–142. – DOI: 10.1134/S1061830909020089.
41. Голего Н. Л. Схватывание в машинах и методы его устранения. – Киев : Техника, 1966. – 231 с.



ULTIMATE THEORETICAL STRENGTH OF CEMENTITE IN THE (100), (010) AND (001) PLANES

L. E. Karkina, A. R. Kuznetsov, I. N. Karkin

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

*Corresponding author. E-mail: lidiya.karkina@imp.uran.ru; address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 (343) 3783647; fax: +7 (343) 3745244

Atomistic analysis of the ultimate theoretical strength of cementite in the (100), (010) and (001) planes has been performed using the molecular dynamics method. To characterize fracture, the decohesion energy, the Griffith surface energy for crack planes and the brittle fracture parameter in the Rice-Thompson model have been calculated. It is demonstrated that crack blunting may occur only in the (001) plane due to plastic strain relaxation at its top. The fracture parameter is either too large, or plastic relaxation of stresses at the crack tip is impossible in the (010) and (100) planes due to the location geometry of the studied cleavage planes and the easiest modes of plastic relaxation. The crack in the (100) and (010) planes opens in a brittle way.

Keywords: brittle fracture parameter, atomistic modeling, decohesion energy, unstable stacking fault energy, cementite.

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.067-076

References

1. Shchastlivtsev V.M., Mirzaev D.A., Yakovleva I.L., Okishev K.Yu., Tabatchikova T.I., Khlebnikova Yu.V. *Perlit v uglerodistykh stalyakh* [Pearlite in Carbon Steels]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2006, 312 p. (In Russia).
2. Koreeda A., Shimizu K. Dislocations in cementite. *Phil. Mag.*, 1968, vol. 17, iss. 149, pp. 1083–1086. DOI: 10.1080/14786436808223185.
3. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Deformation and fracture behaviours of cementite. *Trans. JIM.*, 1976, vol. 17, pp. 663–672.
4. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Dislocation structure of cementite in cold-rolled carbon steels. *J. Japan Inst. Metals.*, 1973, vol. 37, no. 8, pp. 875–882.
5. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Microstructures of deformation and fracture of cementite in pearlitic carbon steels strained at various temperatures. *Met. Trans.*, 1977, vol. 8A, pp. 1689–1695.
6. Nishiyama Z., Kore'eda A., Katagiri S. Study of plane defects in the cementite by transmission electron microscopy. *Trans. JIM.*, 1964, vol. 5, pp. 115–121.
7. Rice J.R., Thompson R. Ductile versus brittle behaviour of crystals. *Phil. Mag.*, 1974, vol. 29, iss. 1, pp. 73–97. – DOI: 10.1080/14786437408213555.
8. Bitzek E., Kermode J.R., Gumbsch P. Atomistic aspects of fracture. *Int. J. Fracture*, 2015, vol. 191, iss. 1, pp. 13–30. – DOI: 10.1007/s10704-015-9988-2.
9. Terentyev D., He X. Properties of grain boundaries in BCC iron and iron-based alloys. An atomistic study. *Open Report of the Belgian Nuclear Research Centre, SCK•CEN-BLG-1072*, 2010, 70 p. ISSN 1379-2407.
10. Starikov S.A., Kuznetsov A.R., Karkina L.E., Sagaradze V.V. Ultimate theoretical strength of fcc Fe-Ni alloy polycrystals. *Diagnosics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 6, pp. 58–62. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.6.058-062. Available at: <http://dream-journal.org>.



11. Sun Y., Rice J.R., Truskinovsky L. Dislocation Nucleation Versus Cleavage in Ni_3Al and Ni. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1991, vol. 213, pp. 243–248. DOI: 10.1557/PROC-213-243.
12. Kelly A., Tyson W., Cottrell A.H. Ductile and brittle crystals. *Phil. Mag.*, 1967, vol. 15, iss. 135, pp. 567–586. DOI: 10.1080/14786436708220903.
13. Rosato V. Comparative behavior of carbon in bcc and fcc iron. *Acta Metall.*, 1989, vol. 37, iss. 10, pp. 2759–2763. DOI: 10.1016/0001-6160(89)90310-6.
14. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals. *Phys. Rev.*, 1984, vol. 29B, no. 12, pp. 6443–6453. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.6443.
15. Johnson R.A., Dienes G.J., Damask A.C. Calculation of the energy and migration characteristics of carbon and nitrogen in α -iron and vanadium. *Acta Metall.*, 1964, vol. 12, iss. 11, pp. 1215–1224. DOI: 10.1016/0001-6160(64)90105-1.
16. Levchenko E.V., Evteev A.V., Belova I.V., Murch G.E. Molecular dynamics simulation and theoretical analysis of carbon diffusion in cementite. *Acta Mater.*, 2009, vol. 57, iss. 3, pp. 846–853. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.10.025.
17. Kar'kina L.E., Kar'kin I.N., Kuznetsov A.R. Atomistic simulation of stacking faults in (001), (010), and (100) planes of cementite. *Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, iss. 1, pp. 85–97. DOI: 10.1134/S0031918X14010086.
18. Kar'kina L.E., Kar'kin I.N., Zubkova T.A. Atomistic simulation of stacking faults in cementite: Planes containing vector [100]. *Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, iss. 8, pp. 814–829. DOI: 10.1134/S0031918X14080067.
19. Kar'kina L.E., Kar'kin I.N. Atomistic simulation of stacking faults in cementite: Planes containing vector [010]. *Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, iss. 8, pp. 830–842. DOI: 10.1134/S0031918X14080079.
20. Kar'kina L.E., Zubkova T.A., Yakovleva I.L. Dislocation structure of cementite in granular pearlite after cold plastic deformation. *Physics of Metals and Metallography*, 2013, vol. 114, iss. 3, pp. 234–241. DOI: 10.1134/S0031918X13030095.



Подана в журнал: 20.10.2016
УДК 669.14:539.4
DOI: 10.17804/2410-9908.2016.5.067-076

ПРЕДЕЛЬНАЯ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТИТА В ПЛОСКОСТЯХ (100), (010) и (001)

Л. Е. Карькина*, А. Р. Кузнецов, И. Н. Карькин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов
имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 18, 620990,
Екатеринбург, Российская Федерация*

*Ответственный автор. Электронная почта: lidiya.karkina@imp.uran.ru; адрес для переписки: 620990,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 378–36–47;
факс: +7 (343) 374–52–44

Проведен атомистический анализ предельной теоретической прочности цементита в плоскостях (100), (010) и (001) с использованием метода молекулярной динамики. Для характеристики разрушения рассчитана энергия декогезии, поверхностная энергия Гриффитса для плоскостей раскрытия трещин и параметр хрупкого разрушения в модели Райса–Томпсона. Показано, что только в плоскости (001) возможно затупление образующейся трещины вследствие пластической релаксации напряжений в ее вершине. В плоскостях (010) и (100) из-за геометрии расположения изученных плоскостей скола и наиболее легких мод пластической релаксации параметр разрушения или слишком велик, или вообще невозможна пластическая релаксация напряжений в вершине трещины, трещина в плоскостях (100) и (010) раскрывается хрупко.

Ключевые слова: параметр хрупкого разрушения, атомистическое моделирование, энергия декогезии, энергия нестабильного дефекта упаковки, цементит.

1. Введение

Высокие прочностные свойства сталей перлитного класса обусловлены выделениями пластинчатого или глобулярного цементита в феррите [1]. В настоящее время проведен большой объем экспериментальных и теоретических исследований механических свойств перлитных сталей. В [2–4] с использованием оптической, сканирующей и электронной просвечивающей микроскопии установлено, что цементит может деформироваться не только при повышенных температурах, но и при комнатной. В меньшей степени экспериментально изучены механизмы разрушения цементита. Так, в [5] с использованием просвечивающей электронной микроскопии показано, что при температуре менее – 78 °С разрушение цементита происходило сколом по таким кристаллографическим плоскостям как (110), (100) или (210). При комнатной температуре в [5, 6] установлено, что деформация и разрушение происходят по плоскостям (100) и (010).

Способность трещины к нормальному раскрытию характеризуется как значением поверхностной энергии Гриффитса, так и склонностью данной трещины к затуплению путем формирования пластической зоны в ее вершине. Количественная характеристика меры хрупкого поведения материала может быть учтена в модели Райса–Томпсона [7], которая учитывает значения поверхностной энергии Гриффитса, склонности материала к пластической релаксации, а также геометрические факторы, учитывающие соотношение между плоскостями скола и системами скольжения.

Макроскопические процессы разрушения практически полностью определяются процессами, происходящими на атомном уровне [8]. Моделированию разрушения в ОЦК-железе и сплавах на его основе уделялось большое внимание в последнее время [8, 9]. ГЦК железо и



сплавы на его основе тоже начали изучаться на атомном уровне [10]. В работе на атомном уровне рассмотрены процессы разрушения в цементите.

2. Постановка задачи и методика моделирования

Количественная характеристика меры хрупкого поведения цементита оценивалась в рамках модели Райса–Томпсона [7]. В этой модели мера хрупкости определяется двумя энергетическими величинами: энергией нестабильного дефекта упаковки (ДУ) и энергией декогезии. Эти характеристики вычислялись с использованием метода молекулярной динамики для (001), (010) и (100) плоскостей цементита. В модели Райса–Томпсона рассматривается трещина нормального отрыва I типа в присутствии растягивающих напряжений, перпендикулярных плоскости трещины. Предложенный в [11] безразмерный параметр q , характеризующий меру хрупкости, имеет вид:

$$q = G_d / G_c = \frac{\gamma_{us} \{1 + (1 - \nu)\} \operatorname{tg}^2 \varphi}{2\gamma_c f^2(\theta)}, \quad (1)$$

где $G_c = 2\gamma_c$ – энергия декогезии; γ_{us} – энергия нестабильного ДУ; ν – коэффициент Пуассона;

$$G_d = \frac{\gamma_{us} \{1 + (1 - \nu)\} \operatorname{tg}^2 \varphi}{f^2(\theta)} \quad (2)$$

– условие зарождения дислокаций для трещины I типа.

На рис. 1 схематически представлена геометрия трещины с нормалью к плоскости трещины вдоль ОУ.

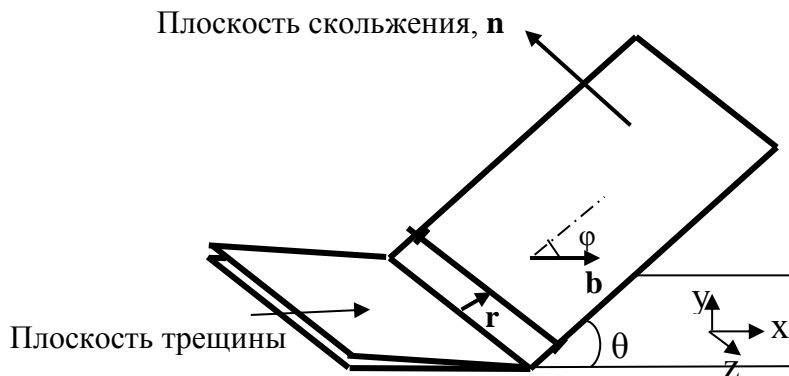


Рис. 1. Схематическое изображение трещины нормального отрыва: ОУ – нормаль к плоскости раскрывающейся трещины; \mathbf{n} – нормаль к плоскости скольжения дислокаций с вектором Бюргерса \mathbf{b} , которые способствуют релаксации напряжений в вершине трещины

Фронт трещины совпадает с OZ, плоскость скольжения имеет нормаль \mathbf{n} ; θ – угол между плоскостью трещины и плоскостью скольжения дислокации; φ – угол между вектором Бюргерса и нормалью к линии пересечения плоскости скольжения дислокации и плоскости трещины; \mathbf{r} лежит в плоскости скольжения перпендикулярно к фронту трещины OZ:

$$f(\theta) = \cos \frac{2\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (3)$$



Значение q вычислялось для каждой из выбранных типов плоскостей скола и возможных систем скольжения дислокаций в цементите с наименьшим значением γ_{us} .

При вычислении энергии декогезии верхняя половина кристаллита сдвигалась вдоль нормали к выбранной плоскости до образования двух свободных поверхностей. При определении энергии обобщенного дефекта упаковки γ_{us} верхняя часть кристаллита сдвигалась относительно нижней в рассматриваемой плоскости. Вектор смещения f увеличивался с шагом до значения, совпадающего с трансляцией решетки вдоль выбранного направления. Из графика зависимости энергии поверхностного дефекта от величины сдвига, параллельного вектору Бюргерса полных или частичных дислокаций, осуществляющих пластическую деформацию, можно получить значение энергии нестабильных дефектов упаковки γ_{us} (максимальное значение энергии ДУ вдоль выбранного направления сдвига). Параметр был введен в теории разрушения [12] и использовался при оценке склонности изучаемой трещины к пластической релаксации. Чем меньше этот параметр, тем легче осуществляется движение дислокации в плоскости, т.е. параметр γ_{us} характеризует легкость преодоления сопротивления решетки при движении рассматриваемой дислокации.

При расчетах методом молекулярной динамики (МД) был использован потенциал [13]. Взаимодействие Fe–Fe задается N-частичным EAM-потенциалом, построенным в схеме «погруженного атома» [14]. Для описания взаимодействия пар атомов Fe–C и C–C использован парный потенциал Джонсона [15], обсуждение возможности использования потенциала даны в [16]. Выбранный потенциал межатомного взаимодействия дает минимум энергии решетки цементита с параметрами решетки $a = 4,393 \text{ \AA}$; $b = 5,074 \text{ \AA}$; $c = 6,345 \text{ \AA}$, которые совпадают с их экспериментальными значениями в пределах 1–6 %.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Энергия декогезии для различных сечений в плоскостях (001), (010) и (100) цементита

На рис.2 показана элементарная ячейка цементита в проекции на плоскости (001), (010) и (100) цементита [17].

Для различных «кубических» плоскостей цементита существует от двух до четырех неэквивалентных сечений, различающихся энергией и заполнением атомами Fe и C ближайших плоскостей. В [17] показано, что для плоскости (001) существует 2 различных сечения (I и II), для плоскости (100) – 3 сечения, для плоскости (010) – 4 различных сечения. Для каждого из сечений в этих плоскостях была вычислена энергия декогезии и энергия поверхности, образующейся при раскрытии трещины нормального отрыва. На рис. 3 представлена энергия декогезии G_c в зависимости от расстояния между атомными плоскостями U для плоскости (001) (а), (100) (б) и (010) (в). В табл. 1 суммированы значения энергии декогезии и энергии поверхностных дефектов $\gamma_c = G_c/2$, упорядоченные в порядке возрастания этих величин. Чем ниже значение энергии декогезии (при прочих равных условиях), тем легче происходит образование трещины.

Таблица 1. Энергия декогезии G_c и энергия поверхностных дефектов γ_c для рассмотренных плоскостей раскрытия трещин

Плоскость трещины	G_c , Дж/м ²	γ_c , Дж/м ²	Плоскость трещины	G_c , Дж/м ²	γ_c , Дж/м ²
(100) III	3,638	1,819	(100) II	4,515	2,257
(001) II	3,668	1,834	(010) II	4,617	2,308
(100) I	3,876	1,938	(010) IV	4,680	2,340
(001) I	4,095	2,047	(010) III	4,818	2,409
(010) I	4,273	2,136			



Самые низкие значения поверхностной энергии на разрыв $\gamma_c \sim 1,8$ Дж/м² получены для плоскостей (100) III типа и (001) II типа. В этих плоскостях раскрытие трещины может происходить легче, чем в других плоскостях. Самые высокие значения $\gamma_c \sim 2,2$ Дж/м² получены для различных сечений плоскости (010), табл. 1. В этих плоскостях процесс раскрытия трещин должен осуществляться наиболее трудно.

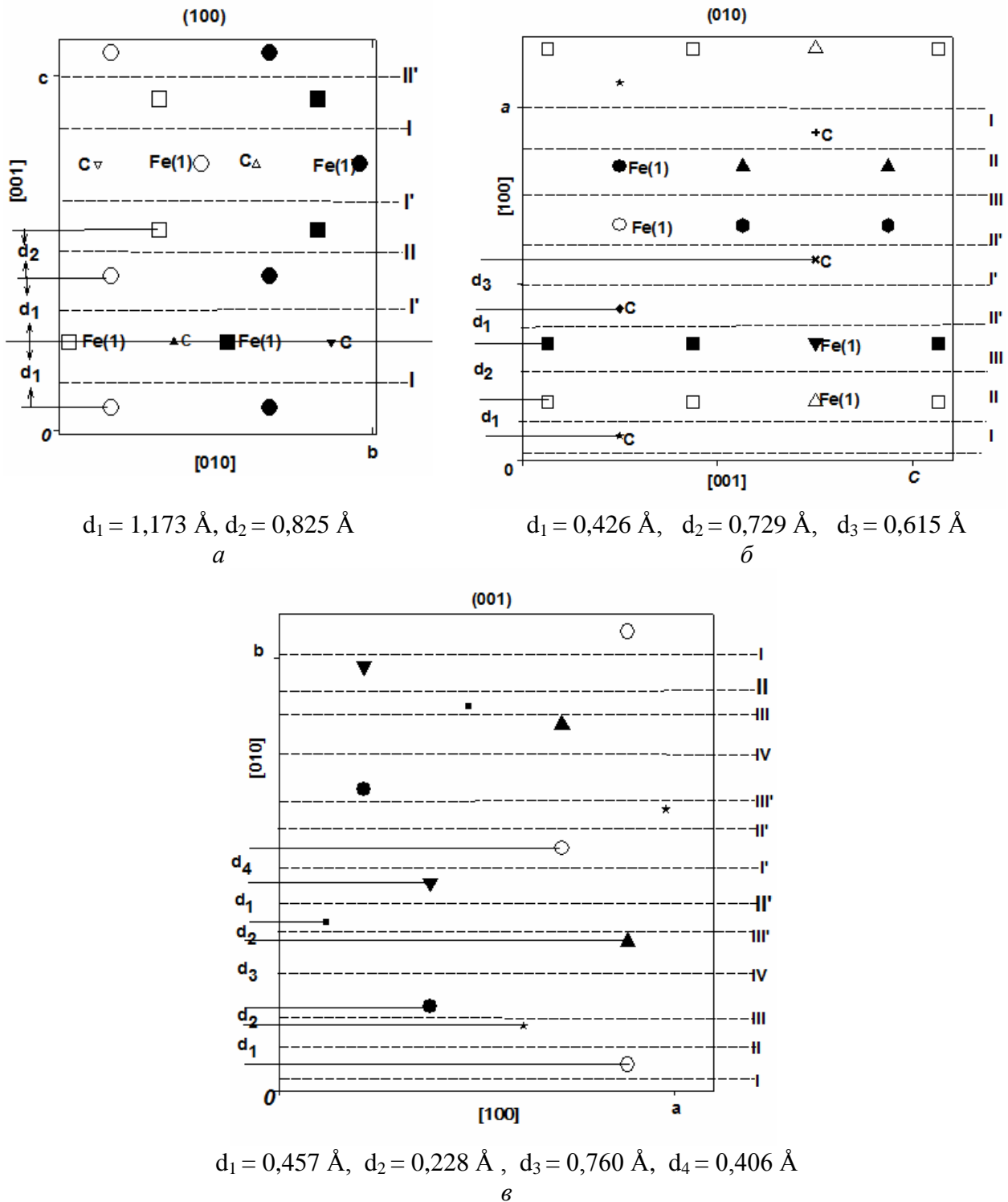


Рис. 2. Элементарная ячейка Fe₃C в проекции на различные «кубические» плоскости цементита. Крупными символами обозначены атомы Fe, мелкими символами – атомы С на различных уровнях плоскостей (001) (а), плоскостей (100) (б) и плоскостей (010) (в)

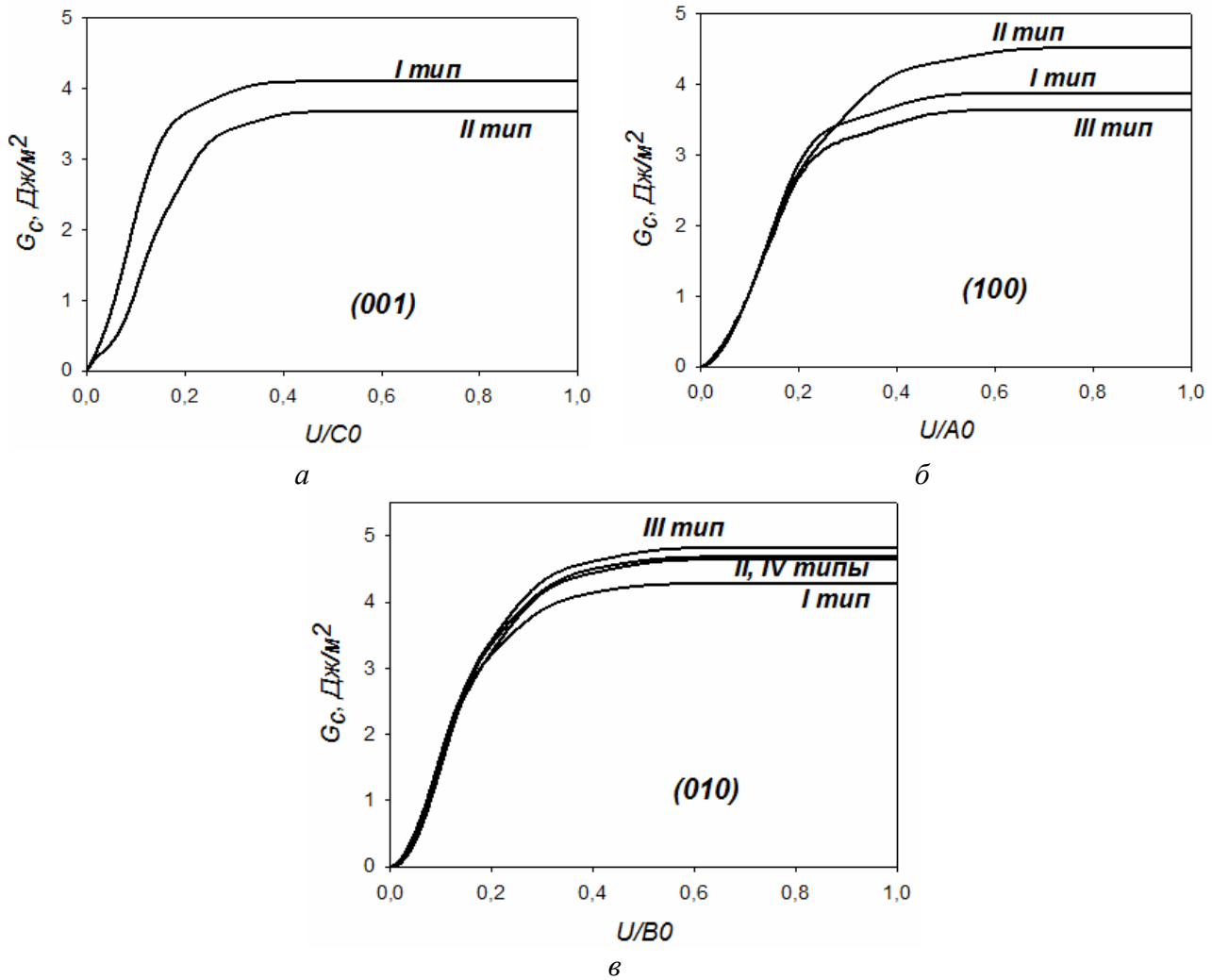


Рис. 3. Зависимость энергии декогзии G_c от расстояния между атомными плоскостями для плоскостей (001) (а), (100) (б) и (010) (в) цементита

3.2. Энергия нестабильных дефектов упаковки

Релаксационные характеристики трещин оценивались по величине энергии нестабильных дефектов упаковки γ_{us} , характеризующих способность к скольжению при сдвиге одной части кристалла относительно другой. Результаты расчетов энергии обобщенных дефектов упаковки в плоскостях, содержащих векторы Бюргерса [100] и [010] цементита представлены в работах [18, 19]. Наиболее легкое скольжение получено для движения частичных дислокаций с вектором Бюргерса $\alpha[010]$, где $\alpha \sim 0.4$, в плоскости (001) цементита. Именно эта мода деформации наблюдалась экспериментально при небольшой степени деформации в карбидах глобулярного перлита [20].

Таблица 2 – Энергии нестабильных ДУ (γ_{us} , J/m^2), соответствующие полным и частичным сдвигам в сечениях I и II плоскости (001), плоскостей (011) и (103) цементита

Плоскость	Вектор Бюргерса частичных дислокаций	γ , Дж/м^2	γ_{us} , Дж/м^2
(001) I тип	$\sim 0,4[010]$	0,59	2,21
(001) II тип	$\sim 0,4[010]$	0,46	2,91
(011) I тип	$\sim 0,1[1-33]$	0,31	2,82
(103) I тип	$\sim 0,8 [-301]$	0,36	2,83



В табл. 2 (1 строка) даны значения энергии ДУ в точке минимума, соответствующего сдвигу $\alpha[010]$, и значения энергии нестабильного ДУ, характеризующего легкость образования этого дефекта. Движение полной дислокации характеризуется значительно более высоким значением γ_{us} .

В работах [17–19] были сопоставлены значения энергий стабильных и нестабильных ДУ цементита с другими металлами. Значения энергий стабильных ДУ имеют значения сопоставимые с другими материалами. Однако для цементита даже самые низкие значения γ_{us} в несколько раз превышают значения, полученные для чистых металлов и упорядоченных сплавов. Высокие значения γ_{us} препятствуют формированию пластической зоны в цементите. Действительно, экспериментально установлено, что в зернистом перлите деформация цементита начинается только после общей деформации на степени $\sim (10-20)\%$, когда возрастают внутренние напряжения, обусловленные скоплениями дислокаций на межфазной границе феррит-цементит. В табл. 2 во 2-й и 3-й строках добавлены только те моды деформации, которые имеют значения γ_{us} , близкие к значениям для плоскости (001). Данные, приведенные в табл. 2, получены с использованием МД-моделирования [17–20]. Представленные в табл. 2 моды деформации – это движение частичных дислокаций, ограничивающих дефект упаковки, который имеет достаточно низкое значение энергии.

3.3. Вычисление параметра разрушения

Безразмерный параметр q (формулы 1–3), характеризующий меру хрупкости, вычислялся для одной из выбранных плоскостей скола, представленных в табл. 1, и возможных систем скольжения частичных дислокаций, представленных в табл. 2. Для всех рассмотренных плоскостей скола релаксация напряжений в плоскости (001) с наиболее низкими значениями γ_{us} (табл. 2) оказалась невозможной. Для плоскости скола (001) угол $\theta = 0$ и $f(\theta) = 0$ (3). Для плоскости скола (010) угол $\varphi = \pi/2$ и релаксация напряжений в плоскости (001) невозможна. Для плоскости скола (100) вектор Бюргерса частичной дислокации $0,4[010]$ лежит вдоль линии пересечения плоскости скола и плоскости скольжения (001), так что $\varphi = 0$ и релаксация напряжений невозможна. Аналогичная ситуация наблюдается для плоскости скола (100). Для плоскости скольжения (011) угол $\theta = 0$, для плоскости скольжения (103) угол $\varphi = 0$. Для плоскости скола (010) угол $\varphi = 0$ для плоскости скольжения (103). Таким образом, для исследованных «кубических» плоскостей скола релаксация напряжений в вершине возникающей трещины возможна только в трех системах скольжения, представленных в табл. 3. Видна существенная разница в значениях q . Для системы скольжения $[1-33](011)$ в 1-й и 3-й строках табл. 3 угол φ близок к 90° , что дает высокое значение $\text{tg}^2\varphi$ в формуле (2) и, соответственно, высокое значение параметра q .

В статье [11] показано, что уровень $q_c \sim 0,7-0,9$ является количественной мерой, разделяющей в предложенной схеме хрупкие и пластичные материалы. Значения $q < q_c$ соответствуют пластичным материалам, которые характеризуются высоким значением поверхностной энергии и низким значением сопротивлением сдвигу. Для $q > q_c$ материал является хрупким. Из табл. 3 следует, что единственной плоскостью, в которой возможна релаксация напряжений в вершине распространяющейся трещины и соответственно ее торможение, является плоскость (001). Во всех остальных случаях геометрия взаимного расположения плоскостей скола и систем скольжения препятствует образованию зоны пластической релаксации в вершине трещины, таким образом, трещины в плоскостях (010) и (100) раскрываются хрупко. Именно эти плоскости скола наблюдаются экспериментально [4–6].



Таблица 3 – Значения параметра разрушения q для «кубических» плоскостей раскрытия трещин и систем скольжения частичных дислокаций в цементите

Плоскость трещины	Система скольжения	q
(001)I	[1-33](011)	25,05
(001)I	[30-1](103)	0,53
(001)II	[30-1](103)	0,59
(010)IV	[1-33](011)	24,43

4. Заключение

Исследование природы предельной теоретической прочности цементита в модели Райса–Томпсона показало, что только в плоскости (001) возможно затупление образующейся трещины вследствие пластической релаксации напряжений в ее вершине. В плоскостях (010) и (100) из-за геометрии расположения изученных плоскостей скола и наиболее легких мод пластической деформации параметр разрушения q или слишком велик, или вообще невозможна пластическая релаксация напряжений в вершине трещины. Трещина в плоскостях (100) и (010) раскрывается хрупко.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (темы «Структура» № 01201463331 и «Деформация» № 01201463327) и комплексной программы УрО РАН (проект № 15-9-12-45). При проведении работы был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН.

Литература

1. Перлит в углеродистых сталях / В. М. Счастливец, Д. А. Мирзаев, И. Л. Яковлева, К. Ю. Окишев, Т. И. Табатчикова, Ю. В. Хлебникова. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 312 с.
2. Koreeda A., Shimizu K. Dislocations in cementite // *Phil. Mag.* – 1968. – Vol. 17, iss. 149. – P. 1083–1086. – DOI: 10.1080/14786436808223185.
3. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Deformation and fracture behaviours of cementite // *Trans. JIM.* – 1976. – Vol. 17. – P. 663–672.
4. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Dislocation structure of cementite in cold-rolled carbon steels // *J. Japan Inst. Metals.* – 1973. – Vol. 37, no. 8. – P. 875–882.
5. Inoue A., Ogura T., Masumoto T. Microstructures of deformation and fracture of cementite in pearlitic carbon steels strained at various temperatures // *Met. Trans.* – 1977. – Vol. 8A. – P. 1689–1695.
6. Nishiyama Z., Kore'eda A., Katagiri S. Study of plane defects in the cementite by transmission electron microscopy // *Trans. JIM.* – 1964. – Vol. 5. – P. 115–121.
7. Rice J. R., Thompson R. Ductile versus brittle behaviour of crystals // *Phil. Mag.* – 1974. – Vol. 29, iss. 1. – P. 73–97. – DOI: 10.1080/14786437408213555.
8. Bitzek E., Kermode J. R., Gumbsch P. Atomistic aspects of fracture // *Int. J. Fracture.* – 2015. – Vol. 191, iss. 1. – P. 13–30. – DOI: 10.1007/s10704-015-9988-2.
9. Terentyev D., He X. Properties of grain boundaries in BCC iron and iron-based alloys. An atomistic study // *Open Report of the Belgian Nuclear Research Centre.* – SCK•CEN-BLG-1072, 2010. – 70 p. – ISSN 1379-2407.
10. Ultimate theoretical strength of fcc Fe-Ni alloy polycrystals / S. A. Starikov, A. R. Kuznetsov, L. E. Karkina, V. V. Sagaradze // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures.* – 2015. – Iss. 6. – P. 58–62. – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.6.058-062. – URL: <http://dream-journal.org>.



11. Sun Y., Rice J. R., Truskinovsky L. Dislocation Nucleation Versus Cleavage in Ni₃Al and Ni // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1991. – Vol. 213. – P. 243–248. – DOI: 10.1557/PROC-213-243.
12. Kelly A., Tyson W., Cottrell A. H. Ductile and brittle crystals // *Phil. Mag.* – 1967. – Vol. 15, iss. 135. – P. 567–586. – DOI: 10.1080/14786436708220903.
13. Rosato V. Comparative behavior of carbon in bcc and fcc iron // *Acta Metall.* – 1989. – Vol. 37, iss. 10. – P. 2759–2763. – DOI: 10.1016/0001-6160(89)90310-6.
14. Daw M. S., Baskes M. I. Embedded atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals // *Phys. Rev.* – 1984. – Vol. 29B, no. 12. – P. 6443–6453. – DOI: 10.1103/PhysRevB.29.6443.
15. Johnson R. A., Dienes G. J., Damask A. C. Calculation of the energy and migration characteristics of carbon and nitrogen in α -iron and vanadium // *Acta Metall.* – 1964. – Vol. 12, iss. 11. – P. 1215–1224. – DOI: 10.1016/0001-6160(64)90105-1.
16. Molecular dynamics simulation and theoretical analysis of carbon diffusion in cementite / E. V. Levchenko, A. V. Evteev, I. V. Belova, G. E. Murch // *Acta Mater.* – 2009. – Vol. 57, iss. 3. – P. 846–853. – DOI: 10.1016/j.actamat.2008.10.025.
17. Kar'kina L. E., Kar'kin I. N., Kuznetsov A. R Atomistic simulation of stacking faults in (001), (010), and (100) planes of cementite // *Physics of Metals and Metallography.* – 2014. – Vol. 115, iss. 1. – P. 85–97. – DOI: 10.1134/S0031918X14010086.
18. Kar'kina L. E., Kar'kin I. N., Zubkova T. A. Atomistic simulation of stacking faults in cementite: Planes containing vector [100] // *Physics of Metals and Metallography.* – 2014. – Vol. 115, iss. 8. – P. 814–829. – DOI: 10.1134/S0031918X14080067.
19. Kar'kina L. E., Kar'kin I. N. Atomistic simulation of stacking faults in cementite: Planes containing vector [010] // *Physics of Metals and Metallography.* – 2014. – Vol. 115, iss. 8. – P. 830–842. – DOI: 10.1134/S0031918X14080079.
20. Kar'kina L. E., Zubkova T. A., Yakovleva I. L. Dislocation structure of cementite in granular pearlite after cold plastic deformation // *Physics of Metals and Metallography.* – 2013. – Vol. 114, iss. 3. – P. 234–241. – DOI: 10.1134/S0031918X13030095.