

На правах рукописи

БЫКАДОРОВ АРТЕМ НИКИТИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ Al-Li СПЛАВОВ,
ТРИП-СТАЛЕЙ И КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ZrO_2/Al_2O_3**

Специальность

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва, 2023 г.

Работа выполнена на кафедре 1101 «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Лозован Александр Александрович

Официальные оппоненты: **Овчинников Виктор Васильевич**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет», заведующий кафедрой.

Харин Евгений Васильевич – кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, лаборатория конструкционных сталей и сплавов имени Н.Т. Гудцова, с.н.с.

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита диссертации состоится «14» декабря 2023 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте: https://mai.ru/upload/iblock/a44/q0m4omvh8d6flb47fqy9t1plr4vxterb/Dissertatsiya_Bykadorov-A.N..pdf.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета

Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Оптимальный выбор элементов сплавов, композитных материалов, многокомпонентных и многослойных покрытий является важнейшей составляющей процесса создания изделий. В основном, проблемы с выбором материала возникают, потому, что многие желаемые свойства, например, такие как хорошая адгезия на границе раздела подложка-слой и отсутствие поверхностных взаимодействий, или высокая твердость и высокая прочность слоя не могут быть получены одновременно. Увеличение твердости и прочности сопровождается уменьшением вязкости и адгезии.

Важнейшим процессом при термоциклировании твердых тел является их тепловое расширение. Металлургические операции при повышенных температурах, такие как операции, связанные с затвердеванием и/или механической деформацией, могут быть подвержены критическому влиянию термических напряжений и деформаций, возникающих в результате расширения и сжатия материала в зависимости от температуры. Основным параметром, характеризующим тепловое расширение материалов, является термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР).

Оптимизация вышеуказанных процессов требует использования сложных компьютерных моделей, для которых необходимы полные данные о характеристиках теплового расширения материала. Наличие данных о коэффициенте теплового расширения при повышенных температурах становится ключевым вопросом.

С ростом использования компьютерных моделей процессов, связанных с затвердеванием и/или механической деформацией, возрастает потребность в количественных данных о ТКЛР соответствующего сплава, композита или покрытия при соответствующих температурах.

Таким образом, тема данной работы, посвященная исследованиям теплового расширения Al-Cu-Li сплавов, трип-сталей и композитных покрытий безусловно актуальна.

Объект исследования – сплавы Al-Cu-Li, трип-стали, композитные покрытия ZrO_2/Al_2O_3 .

Предмет исследования – изучение температурной зависимости структуры, морфологии, ТКЛР, элементного и фазового состава Al-Cu-Li сплавов, трип-сталей и композитных покрытий.

Цель работы заключается в получении закономерностей влияния температуры Al-Cu-Li сплавов, трип-сталей и композитных покрытий ZrO_2/Al_2O_3 на их структуру, морфологию, элементный и фазовый состав,

свойства, и определении численных значений температурно-зависимого ТКЛР.

Для достижения указанной цели решали следующие **задачи**:

1. Провести анализ корреляции характеристик термического расширения и фазового состава со свойствами при растяжении сплавов системы Al-Cu-Li.

2. Изучить влияние соотношения элементов сплава на фазовый состав, предел текучести и ТКЛР сплавов Al-Cu-Li.

3. Определить механизм повышения величины модуля Юнга при термическом расширении сплавов системы Al-Cu-Li.

4. Изучить влияние на величину ТКЛР многофазных сплавов и композитов, измеренную на основании термического расширения атомов твердого раствора, состава компонентов смеси.

5. Провести высокотемпературную съемку холоднокатаных с обжатием 20% и 50% образцов трип-стали ВНС9-Ш и стали 20Х15АНЗМД2, и исследовать вариации периодов решетки и ТКЛР ВНС9-Ш при разных температурах.

6. Исследовать эффективность определения ТКЛР методом высокотемпературной рентгенографии для оценки трехфазных покрытий ZrO_2/Al_2O_3 .

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Установлены следующие закономерности влияния основных легирующих элементов на упругие и прочностные свойства сплавов системы Al-Cu-Li:

- повышение отношения X_{Li}^0 / X_{Cu}^0 от 0,32 до 1,12 от сплава В-1481 к сплаву 1441 сопровождается повышением модуля Юнга из-за увеличения суммарной доли интерметаллидов от 7,5-13% в сплавах В-1481, В-1480 и В-1469 до 18,3-18,5% в сплавах 1441 и 1461, и снижение при этом предела текучести последних из-за уменьшения количества T_1 -фазы, которая значительно превосходит δ' -фазу по эффекту упрочнения;

- факт повышения при этом величины модуля Юнга в отличие от предела текучести свидетельствует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз сопоставимы и повышение их суммарной доли компенсирует снижение количества T_1 -фазы.

2. Результаты измерения упругих модулей и ТКЛР сплавов Al-Cu-Li, состоящих из α -твердого раствора и интерметаллидных фаз показали, что величина модулей Юнга увеличивается с повышением количества интерметаллидных фаз, при этом снижается величина ТКЛР сплавов, измеренная на основании замеров периода решетки твердого раствора, что дает основание рассматривать величину ТКЛР для многофазных сплавов и

композитов как результат сложного взаимодействия компонентов смеси.

3. Впервые для вычисления значений ТКЛР фаз, обладающих анизотропией термического расширения (кристаллы, принадлежащие к тетрагональной и гексагональной сингониям) предложено использовать представление ТКЛР в виде тензора 2-го ранга, что позволяет повысить точность оценки ТКЛР.

4. Для холоднокатаных Fe-Cr-Ni сталей с однофазной мартенситной структурой обнаружена обратная пропорциональность между периодами решетки и величинами ТКЛР, при этом для трип-стали ВНС9-Ш характерны максимальные значения периодов решетки и минимальные значения ТКЛР ($7,6-7,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), близкие к значениям ТКЛР тугоплавких металлов.

Практическая значимость работы:

1. Обнаруженные корреляционные зависимости ТКЛР с упругими прочностными свойствами дают эффективный способ поиска сплавов с максимальными прочностными и упругими свойствами.

2. Получен объективный критерий отбора сталей с максимально выраженным трип-эффектом.

3. Результаты диссертации используются в ООО Научно-технический центр «СИЛАТЕ» при выполнении работ по нанесению износостойких покрытий на оснастку и инструменты порошкового производства.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния основных легирующих элементов на упругие и прочностные свойства сплавов системы Al-Cu-Li.

2. Результаты измерения упругих модулей и ТКЛР сплавов Al-Cu-Li, состоящих из α -твердого раствора и интерметаллидных фаз.

3. Методика вычисления значений ТКЛР фаз, обладающих анизотропией термического расширения (кристаллы, принадлежащие к тетрагональной и гексагональной сингониям), с помощью представления ТКЛР в виде тензора 2-го ранга.

4. Результаты экспериментальных исследований зависимостей структуры и фазового состава покрытий от температуры.

Достоверность полученных результатов обеспечивается необходимым объемом экспериментальных исследований, применением комплекса современных методов исследования, использованием сертифицированного оборудования, воспроизводимостью результатов измерений.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 8 печатных изданиях, из которых 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения,

пяти глав, заключения, списка литературы из 179 наименований и приложения. Работа содержит 133 страницы машинописного текста, 39 рисунков, 8 таблиц.

Основные результаты диссертации докладывались на 9-ти Международных и Всероссийских конференциях: XLII, XLIX-ой Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения» (г. Москва, 2016 г., 2023 г.); 18 – 20-ой Международной конференции «Авиация и космонавтика» (г. Москва, 2019 г., 2020 г., 2021 г.); XIX – XX-й Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (г. Москва, 2022 г., 2023 г.); 30-й Всероссийской научно-технической конференции «Вакуумная техника и технологии - 2023» (г. Санкт-Петербург, 2023 г.); XI-ой Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023) (г. Тольятти, 2023 г.)

Личный вклад автора. Все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии. Интерпретация основных научных результатов осуществлялась с соавторами публикаций.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации. Цель работы и задачи исследования, представлена научная новизна и практическая значимость, перечислены полученные автором результаты.

В первой главе представлен анализ литературы по теме работы. В обзоре рассмотрены различные факторы, определяющие термическое расширение твердых тел, включая специальные сплавы с низким ТКЛР, конструкционные материалы, композиты, тонкие пленки и покрытия. Проанализированы особенности методов измерения ТКЛР, подчеркнуто, что метод высокотемпературной рентгенографии позволяет определять ТКЛР многофазных материалов, а также оценивать монокристалльные константы термического расширения для кристаллов с некубической решеткой.

Во второй главе представлены материалы, примененные в исследовании, и методы исследования образцов. Исследовали:

- Сплавы системы Al-Cu-Li 1441, В-1461, В-1469, В-1480 и В-1481, содержание основных легирующих элементов (Cu и Li), которые приведены в табл. 1; листы сплавов получали прокаткой на ОАО «КУМЗ», затем их подвергали термообработке: закалке с охлаждением в холодной воде, правке и одноступенчатому, двухступенчатому или трехступенчатому искусственному старению.

- Холоднокатаные с обжатием 20% образцы трип-стали ВНС9-Ш и

стали 20X15АНЗМД2.

Таблица 1. Содержание основных легирующих элементов в сплавах Al-Cu-Li

Сплав	Cu	Li
	мас.%	
В-1480	3,8	1,2
В-1481	3,0	1,0
В-1469	3,8	1,3
В-1461	2,9	1,8
1441	1,6	1,8

Таблица 2. Химический состав сталей ВНС9-Ш и 20X15АНЗМД2

Сталь	Содержание элементов, % (мас.)							
	C	N	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo
ВНС9-Ш	0,24	0,15	0,65	1,0	15,4	4,8	–	3
20X15АНЗМД2	0,25	0,12	0,23	1,11	14,3	2,94	1,7	1,31

Для исследования ТКЛР покрытий использовали композитные покрытия ZrO_2/Al_2O_3 , получаемых на подложке из сплава NCX750 реактивным магнетронным распылением катодов из Zr и Al с помощью установки магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М (рис. 1), оснащенной четырьмя прямоугольными магнетронами и протяженным ионным источником с анодным слоем с линейной плотностью ионного тока $i = 2 \text{ mA/cm}$ и энергией ионов порядка $E \sim 1.2 \text{ кэВ}$. Наличие ионного источника позволяет проводить с его помощью подготовку поверхности подложек и ионное ассистирование процессу напыления.

Методы исследования, используемые в диссертационной работе.

Съемку дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре «SHIMADZUXRD-600» с высокотемпературной приставкой НА-1001, в атмосферной среде, в β -фильтрованном медном излучении в интервале углов $2\Theta=20-60^\circ$ при температурах 20, 100, 150, 200, 300, 400, 500°C для алюминий-литиевых сплавов, 20°C, 100-700°C для сталей и 100-1000°C для покрытий.

Для каждой температуры съемки t_i величину периода решетки для рефлекса (hkl) кристалла с кубической решеткой определяли из соотношения:

$$a_{t_i} = (\lambda / 2 \sin \theta) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

Для определения величин ТКЛР для кристаллов с тетрагональной, гексагональной и ромбической решетками необходимо получить экспериментальные данные о температурных зависимостях межплоскостных расстояний для двух атомных плоскостей – в случае тетрагональной и гексагональной решеток, и для трех плоскостей – в случае ромбической решетки.



Рисунок 1. Установка магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М

Поэтому, для каждой температуры находили значения периодов решетки «а» и «с» для тетрагональной и гексагональной решеток, и «а», «b», «с» для ромбической решетки с помощью решения соответствующих систем уравнений, из соответствующих данной кристаллической решетки квадратичных форм:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{тетрагональная решетка,} \quad (2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{гексагональная решетка.}$$

Величины ТКЛР (α_{t1-t2}) определяли методом наименьших квадратов для

интервала температур $t_1 - t_2$, для которого соблюдалась линейная температурная зависимость периодов решеток.

Испытание образцов из алюминий-литиевых сплавов проводилось на испытательной машине Zwick/Roell KAPPA 50DS, оборудованной датчиком силы классом точности 0,5 и датчиком измерения деформации makroXtens с расчетной длиной 50 мм. Скорость перемещения активного захвата на упругом участке составляла 2 мм/мин с последующим переключением на 5 мм/мин после определения условного предела текучести. Механические свойства при растяжении при комнатной температуре определяли по ГОСТ 1497 и ГОСТ 11701. Модуль Юнга определялся методом регрессии на прямолинейном участке.

Толщину покрытий измеряли интерферометрическим методом по сформированному на образце уступу с помощью бесконтактного профилометра MicroHAM-100 3D (США). Шероховатость исследовали с помощью конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS.

В третьей главе исследовали тепловое расширение Al-Cu-Li сплавов. При этом исследовали корреляции характеристик ТКЛР со свойствами сплавов Al-Cu-Li, которые могут способствовать расширению возможностей метода измерения ТКЛР применительно к исследованию и прогнозированию структурно-фазового состояния и свойств этих материалов. На первом этапе провели исследование элементного и фазового состава сплавов системы Al-Cu-Li.

В сплавах Al-Cu-Li присутствуют, в основном, две интерметаллидные фазы: δ' (Al_3Li) и $T_1(Al_2CuLi)$, и их количественное соотношение может быть рассчитано по величине параметра решетки твердого раствора. Медь существенно снижает параметр решетки, поэтому выделение T_1 -фазы сопровождается его увеличением. Содержание лития в твердом растворе практически не влияет на его параметр решетки, однако выделение δ' -фазы приводит к обогащению медью твердого раствора и снижению его параметра решетки.

Рассчитанные из положения рефлексов на рентгенограммах периоды решетки α -твердого раствора позволяют оценить содержание меди в твердом растворе и объемные доли $T_1(Al_2CuLi)$ и $\delta'(Al_3Li)$ -фаз с помощью разработанной ранее методики¹.

Эта методика основана на измерении периода решетки α -твердого

¹ Бецофен С. Я., Антипов В. В., Князев М. И. Фазовый состав, текстура и анизотропия механических свойств сплавов Al-Cu-Li и Al-Mg-Li (Обзор) // Деформация и разрушение материалов. – 2015. – Vol. 11. – P. 10-26.

раствора, законе Вегарда и уравнениях баланса элементного и фазового состава сплавов. Расчетные уравнения для сплавов системы Al-Cu-Li:

$$W_{\alpha} = \frac{(X_{Li}^{\delta} - X_{Li}^{T_1})(X_{Al}^0 X_{Cu}^{T_1} - X_{Al}^{T_1} X_{Cu}^0) - X_{Al}^{\delta} X_{Cu}^{T_1} (X_{Li}^0 - X_{Li}^{T_1})}{(X_{Li}^{\delta} - X_{Li}^{T_1})(100X_{Cu}^{T_1} - X_{Cu}^{\alpha} X_{Cu}^{T_1} - X_{Cu}^{T_1} X_{Cu}^{\alpha} - X_{Al}^{T_1} X_{Cu}^{\alpha}) - X_{Al}^{\delta} X_{Cu}^{T_1} (X_{Li}^{\alpha} - X_{Li}^{T_1})} \cdot 100,$$

$$W_{T_1} = \frac{100X_{Cu}^0 - X_{Cu}^{\alpha} W_{\alpha}}{X_{Cu}^{T_1}}, \quad (3)$$

$$W_{\delta'} = 100 - W_{\alpha} - W_{T_1},$$

где X_{Al}^0 , X_{Cu}^0 , X_{Li}^0 – концентрации Al, Cu и Li в сплаве соответственно (мас.‰); W_{α} , W_{T_1} , $W_{\delta'}$ – мас.‰ α -фазы, T_1 -фазы и δ' -фазы; X_{Al}^{α} , X_{Cu}^{α} , $X_{Al}^{T_1}$, $X_{Li}^{T_1}$, $X_{Cu}^{T_1}$, $X_{Al}^{\delta'}$, $X_{Li}^{\delta'}$ – концентрации Al, Cu и Li в α -фазе, T_1 -фазе и δ' -фазе соответственно.

Значения параметров X_{Al}^{δ} , $X_{Al}^{\delta'}$, $X_{Al}^{T_1}$, $X_{Li}^{T_1}$, $X_{Li}^{\delta'}$ рассчитываются из стехиометрии $T_1(Al_2CuLi)$ и $\delta'(Al_3Li)$ -фаз.

$$X_{Cu}^{\alpha} = (a_{\alpha} - a_{Al} - W_{\alpha} X_{Mg}^0 \left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right)_{Mg}^{\alpha}) / \left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right)_{Cu}^{\alpha}, \quad (4)$$

где $W_{\alpha} X_{Mg}^0 \left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right)_{Mg}^{\alpha}$ – изменение параметра решетки из-за наличия в твердом растворе магния (Å); $\left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right)_{Cu}^{\alpha}$ – изменение параметра решетки на 1 мас.‰ Cu (Å/мас.‰).

На рис. 2 приведены зависимости объемных долей интерметаллидных фаз для двух сплавов: 1441 и В-1480. Приведенные зависимости фиксируют очевидную закономерность, что в сплаве с увеличением отношения содержания лития по отношению к содержанию меди резко увеличивается доля δ' -фазы и снижается доля тройной фазы. В табл. 3 приведены рассчитанные с помощью уравнений (3) количества интерметаллидных фаз, которые четко подтверждают эту закономерность.

Отношение X_{Li}^0 / X_{Cu}^0 повышается от 0,32 до 1,12 от сплава В-1480 к сплаву 1441. Повышение этого отношения увеличивает долю $\delta'(Al_3Li)$ -фазы от 6,3 до 17,3% и снижает долю $T_1(Al_2CuLi)$ от 5 до 1%. При этом суммарное количество интерметаллидных фаз повышается, поскольку количество δ' -фазы (6,3-17,3%) существенно выше, чем T_1 -фазы (1-5%).

Следует обратить внимание на тот факт, что суммарное количество

интерметаллидных фаз в сплавах с литием (табл. 3) существенно выше, чем у остальных алюминиевых сплавов. Только в сплаве В-1481 из-за малого количества лития (1%) суммарное количество интерметаллидных фаз меньше 10% (7,5%). В остальных четырех сплавах количество интерметаллидов составляет 11,7-18,5%. Этим объясняется тот факт, что сплавы с литием обладают максимальной для алюминиевых сплавов величиной модуля Юнга.

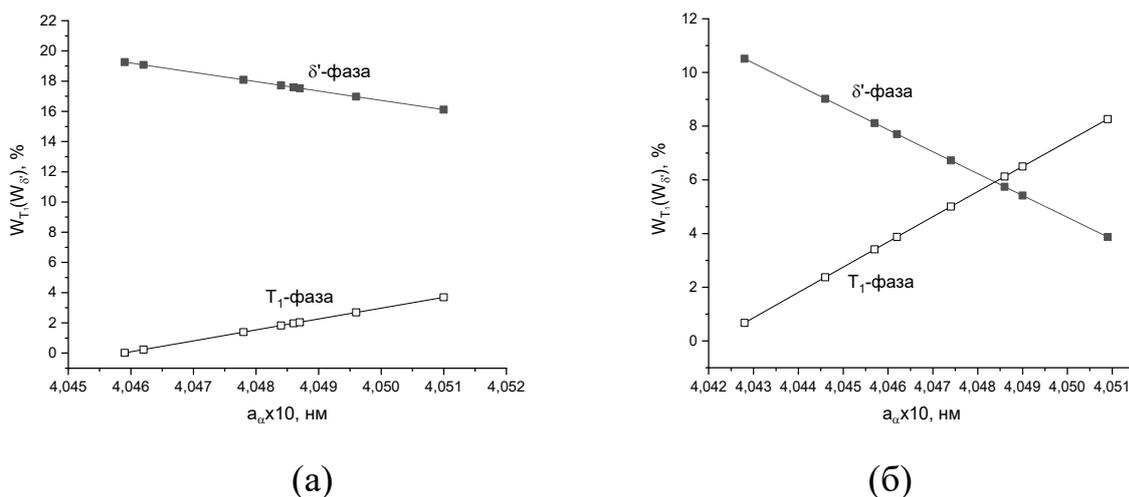


Рисунок 2. Зависимости объемных долей T_1 -фазы и δ' -фазы от периода решетки α -твердого раствора Al в сплавах системы Al-Cu-Li: (а) 1441 (1,6Cu-1,8Li); (б) В-1480 (3,8Cu-1,2Li)

Таблица 3. Количество основных легирующих (Cu и Li) и объемные доли T_1 -фазы и δ' -фазы в сплавах системы Al-Cu-Li

Сплав	X_{Cu}^0 , мас.%	X_{Li}^0 , мас.%	X_{Li}^0 / X_{Cu}^0 , мас.%	W_{T_1} , об.%	$W_{\delta'}$, об.%	$W_{T_1} + W_{\delta'}$, об.%
В-1480	3,8	1,2	0,32	5,0	6,7	11,7
В-1481	3,0	1,0	0,33	1,2	6,3	7,5
В-1469	3,8	1,3	0,34	4,6	8,4	13,0
В-1461	2,9	1,8	0,62	2,5	16,0	18,5
1441	1,6	1,8	1,12	1,0	17,3	18,3

Далее исследовали корреляции между химическим и фазовым составом, механическими свойствами и термическим расширением сплавов с литием.

Важной особенностью этих сплавов является существенно более выраженная по сравнению с другими алюминиевыми сплавами анизотропия механических свойств. Изучение анизотропии этих сплавов является

самостоятельной задачей нам необходимо определить корреляции между химическим и фазовым составом, механическими свойствами и термическим расширением сплавов с литием.

Ввиду сложности решения задачи, с учетом анизотропии, мы усреднили механические свойства, используя известное соотношение для оценки усредненного для листовых материалов коэффициента Ланкфорда:

$$X_{cp} = \frac{X_{д} + 2X_{45} + X_{п}}{4}, \quad (5)$$

где $X = E, \sigma_B, \sigma_{0,2}, \delta$.

Усредненные в соответствии с уравнением (5) механические свойства показаны в табл. 4.

Таблица 4. Количество основных легирующих элементов (Cu и Li), величины ТКЛР, модуля Юнга и предела текучести в сплавах системы Al-Cu-Li

Сплав	X_{Cu}^0 , мас.%	X_{Li}^0	X_{Li}^0 / X_{Cu}^0	$\alpha \cdot 10^{-6}/K$	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа
1480	3,8	1,2	0,32	26,2	75,3	509,2
1481	3,0	1,0	0,33	26,0	75,1	478,8
1469	3,8	1,3	0,34	25,1	74,5	509,2
1461	2,9	1,8	0,62	23,6	76,5	468,3
1441	1,6	1,8	1,12	22,8	77,3	366,7

Повышение отношения X_{Li}^0 / X_{Cu}^0 от 0,32 до 1,12 от сплава 1441 к сплаву В-1481 сопровождается повышением модуля Юнга и снижением предела текучести этих сплавов (рис. 3а). Тем не менее, причины таких изменений отличаются. Повышение модуля Юнга обусловлено повышением суммарной доли интерметаллидов от 7,5-13% в сплавах В-1481, В-1480 и В-1469 до 18,3-18,5% в сплавах 1441 и 1461 (табл. 3), при этом уменьшается количество Т₁-фазы, что приводит к снижению предела текучести (рис. 3б), поскольку эффект упрочнения Т₁-фазы в 3-4 раза превосходит упрочнение от выделения δ'-фазы, что не может быть скомпенсировано существенным повышением суммарной доли интерметаллидов. Тот факт, что величина модуля Юнга в отличие от предела текучести при этом повышается свидетельствует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз сопоставимы и повышение суммарной доли интерметаллидов компенсирует снижение количества Т₁-фазы.

В табл. 4 приведены величины ТКЛР сплавов, полученные с помощью высокотемпературной съемки при 20-500°C. Повышение отношения X_{Li}^0 / X_{Cu}^0 от сплава В-1481 к сплаву 1441 сопровождается повышением модуля Юнга и

снижением величины ТКЛР (рис. 4). Такая закономерность была бы естественной для однофазного сплава, поскольку повышение модуля Юнга свидетельствовало бы об увеличении сил межатомной связи, что должно снижать величину ТКЛР. Однако для сплавов с литием повышенный модуль Юнга обусловлен высокой долей интерметаллидных фаз, которые имеют более высокий этот модуль, чем у твердого раствора. Поэтому, снижение величины ТКЛР, на первый взгляд, не может быть связано с повышением модуля Юнга, поскольку измеряли не ТКЛР смеси твердый раствор + интерметаллиды, как в случае измерения модуля Юнга, а величину ТКЛР непосредственно твердого раствора.

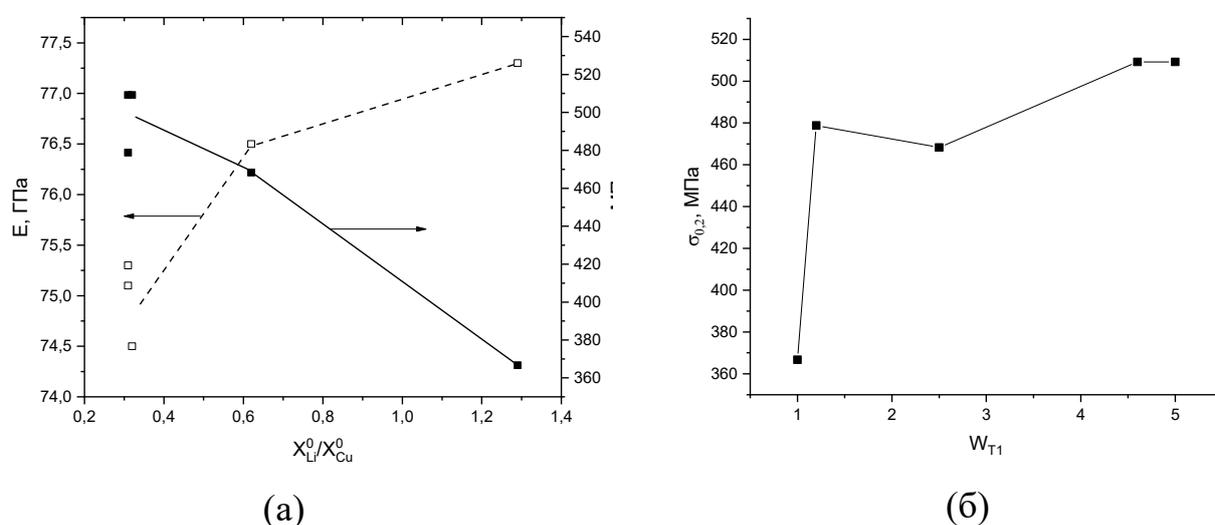


Рисунок 3. Зависимости модуля Юнга и предела текучести от отношения концентрации лития к меди (X_{Li}^0 / X_{Cu}^0) (а) и предела текучести от количества T₁-фазы (б) в сплавах системы Al-Cu-Li

Таким образом, изменение ТКЛР в сплавах Al-Cu-Li свидетельствует о том, что величина ТКЛР, измеренная на основании термического расширения атомов твердого раствора демонстрирует зависимость от присутствующих в твердом растворе интерметаллидных частиц. Наличие такой зависимости должно приводить к нарушению правила аддитивности при усреднении ТКЛР композитов и многофазных сплавов, состоящих из компонентов, сильно отличающихся по своим упругим свойствам. Это свидетельствует о сложном характере взаимодействия матрицы и второй фазы при термическом расширении.

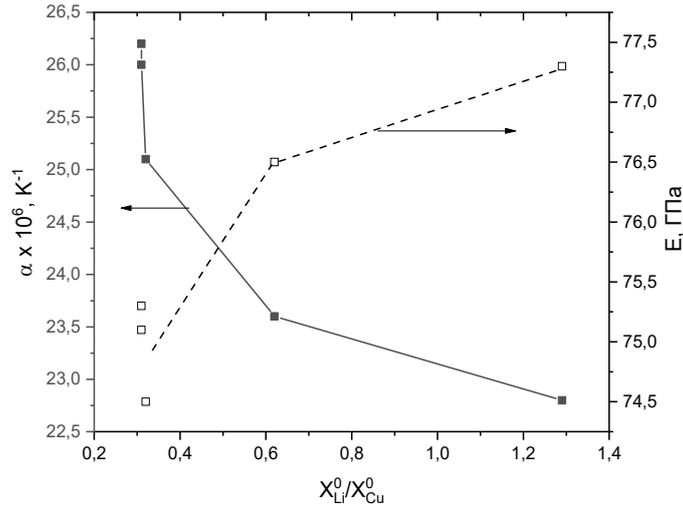


Рисунок 4. Зависимость ТКЛР и модуля Юнга от отношения концентрации лития к меди (X_{Li}^0 / X_{Cu}^0) для сплавов системы Al-Cu-Li

В четвертой главе исследовали термическое расширение холоднокатанных сталей. В этой главе рассмотрены особенности термического расширения в трип-стали ВНС9-Ш. Для фиксации этих особенностей проводили сопоставление со сталью аналогичной системы легирования, но которая по своим характеристикам не относится к трип-сталям. В качестве такой стали-сравнения была выбрана сталь 20X15АНЗМД2.

В этом аспекте исследовали структурные и термические характеристики холоднокатанных с обжатием 20% трип-стали ВНС9-Ш и 20X15АНЗМД2.

На рис. 5 приведены рентгенограммы сталей ВНС9-Ш (рис. 5а) и 20X15АНЗМД2 (рис. 5б) после холодной прокатки на 20%. Увеличение степени деформации до 50% практически не меняет вид рентгенограммы. Холодная прокатка приводит к формированию в обеих сталях однофазной α -фазы, при том, что после горячей прокатки в обеих сталях присутствовала γ -фаза.

Для обеих сталей характерна мало выраженная текстура прокатки с компонентами $(111)\langle 110 \rangle$, $(001)\langle 110 \rangle$, которые соответствуют компонентам текстуры прокатки объемно-центрированной кристаллической решетки (ОЦК) металлов. Также присутствует компонент текстуры $(211)\langle 110 \rangle$, который относится к компонентам текстуры прокатки ОЦК металлов, но он значительно слабее, чем два других компонента.

На рис. 6 приведены, рассчитанные из экспериментальных значений межплоскостных расстояний, зависимости периодов решетки от температуры. Сопоставление этих зависимостей показывает существенные различия в поведении трип-стали ВНС9-Ш и стали 20X15АНЗМД2, имеющая близкий

состав (табл. 2), но по своим свойствам ее не относят к трип-сталим.

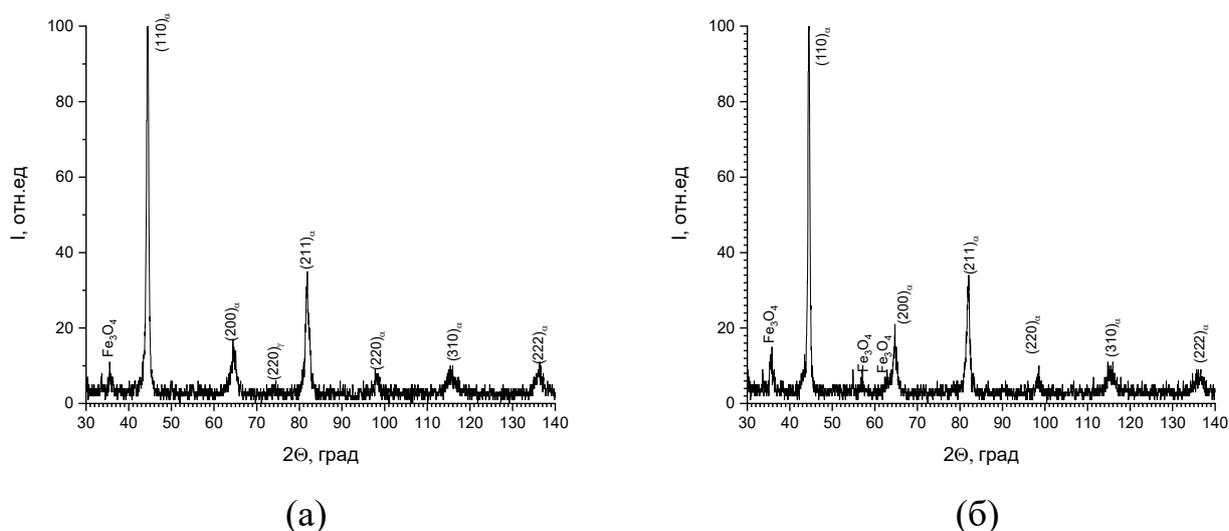


Рисунок 5. Рентгенограмма ВНС9-Ш (а) и 20X15АНЗМД2 (б) после холодной прокатки с обжатием 20%

Можно выделить два основных различия. Во-первых, для стали ВНС9-Ш характерно различие в периодах решетки в зависимости от обжатия при холодной прокатке (рис. 6а), при том, что для стали 20X15АНЗМД2 температурные зависимости периодов решетки не зависят от величины обжатия (рис. 6б).

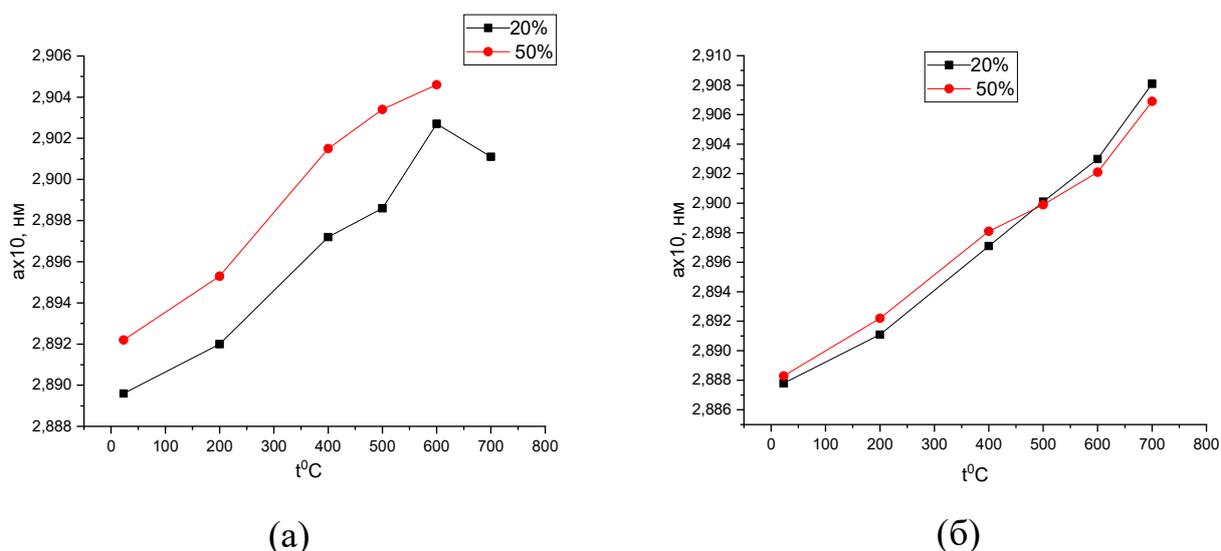
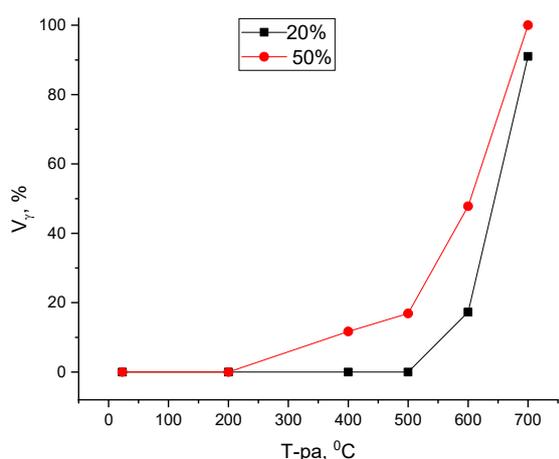
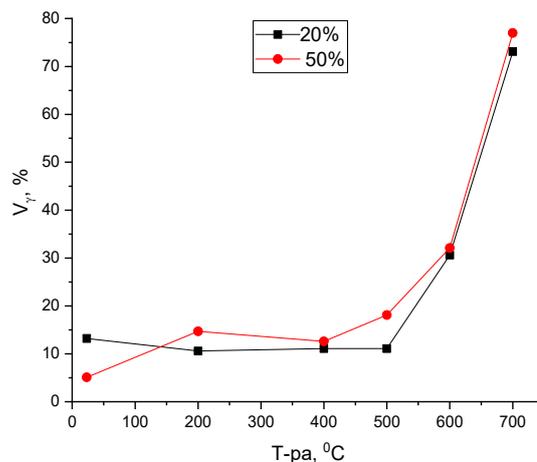


Рисунок 6. Зависимости от температуры рентгеновской съемки периодов решетки α-фазы холоднокатаных с обжатиями 20% и 50% образцов стали ВНС9-Ш (а) и 20X15АНЗМД2 (б)

Во-вторых, наклон температурной зависимости для стали 20X15АНЗМД2 превышает наклон температурной зависимости для стали ВНС9-Ш. Величины ТКЛР для этих сталей, которые оценивали для интервала температур 20-600°C, где соблюдалась линейная зависимость периодов решетки от температуры, которые свидетельствуют о разнице в значениях ТКЛР и составляют $7,6-7,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ для трип-стали ВНС9-Ш и $8,5-9,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ для стали 20X15АНЗМД2. На рис. 7 приведены зависимости от температуры количества γ -фазы, а на рис. 8 приведены зависимости от температуры периодов решетки этой фазы.

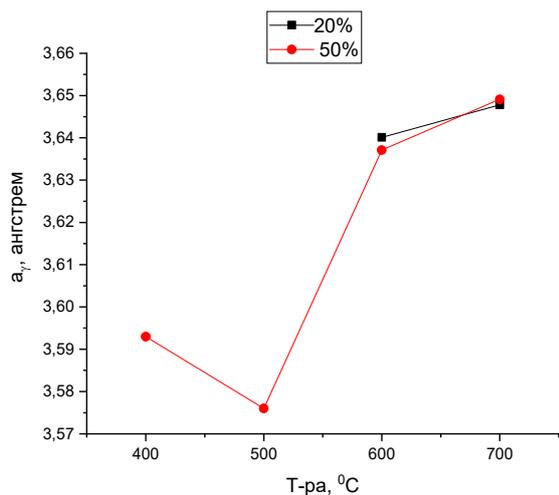


(а)

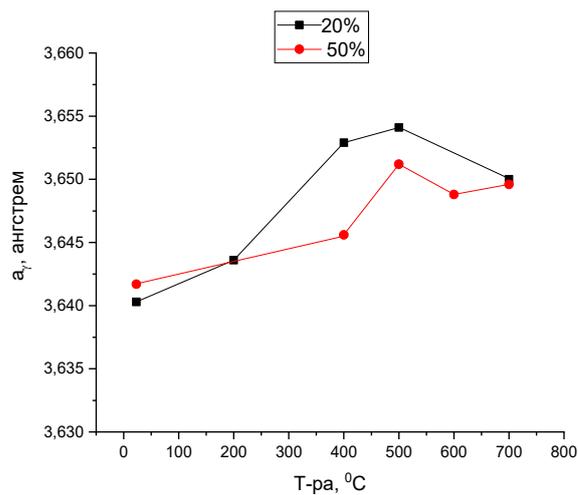


(б)

Рисунок 7. Зависимости от температуры количества γ -фазы в холоднокатаных с обжатиями 20% и 50% образцах стали ВНС9-Ш (а) и 20X15АНЗМД2 (б)



(а)



(б)

Рисунок 8. Зависимости от температуры периодов решетки γ -фазы холоднокатаных с обжатиями 20% и 50% образцов стали ВНС9-Ш (а) и 20X15АНЗМД2 (б)

Для сплава ВНС9-Ш зависимости от температуры отличаются для обжатий 20% и 50% (рис. 7а), в то время как для сплава 20Х15АНЗМД2 различий практически нет (рис. 7б). Количество γ -фазы увеличивается, начиная от температуры нагрева 400°C для сплава ВНС9-Ш после обжатия 50% и от 600°C после обжатия 20% (рис. 7а) и от 500°C для сплава 20Х15АНЗМД2 (рис. 7б). Вариации периодов решетки γ -фазы носят сложный характер, можно отметить только, что в сплаве ВНС9-Ш при 400°C и 500°C γ -фаза выделяется только после обжатия 50% и при этих температурах имеет пониженный период решетки (рис. 8а).

В пятой главе методом высокотемпературной рентгеновской съемки ТКЛР исследованы трехфазные покрытия $c\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (П1) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + t\text{-ZrO}_2$ (П2), полученных совместным магнетронным распылением мишеней Al и Zr в аргоно-кислородной среде. Наряду с, описанной в главе 2, методикой определения величин ТКЛР для кристаллов с тетрагональной и гексагональной решетками на основании температурных зависимостей их периодов решетки, которые рассчитывались из экспериментальных значений межплоскостных расстояний для каждой измеренной температуры, также использовали и другой способ решения этой задачи.

Этот способ основан на представлении ТКЛР как тензора 2-го ранга. Физические свойства, описываемые тензором 2-го ранга изотропны для кристаллов с кубической решеткой, а для кристаллов с тетрагональной и гексагональной решетками могут быть представлены в виде соотношения:

$$\alpha_\gamma = \alpha_a + (\alpha_c - \alpha_a) \cos^2 \gamma, \quad (6)$$

где γ – угол с осью «с» нормали к плоскости (hkl), температурные зависимости межплоскостных расстояний которой использовали в расчетах; $\alpha_\gamma, \alpha_a, \alpha_c$ – значения ТКЛР вдоль направления под углом γ и вдоль кристаллографических осей «а» и «с» соответственно.

Преимущество второго способа заключается в том, что в нем процедуру определения наклона осуществляют для каждого рефлекса по отдельности, при этом углы дифракции отличаются очень мало, что практически не сказывается на инструментальных погрешностях.

На рис. 9а приведена рентгенограмма покрытия П1, полученная съемкой при 100°C, на которой присутствуют рефлексы кубического оксида циркония ($c\text{-ZrO}_2$) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также следы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После нагрева до 1000°C появляется очень слабый рефлекс моноклинной модификации оксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$). На рис. 9б показаны совмещенные участки рентгенограмм, содержащих

рефлексы (111) $c\text{-ZrO}_2$ и (116) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные съемкой в высокотемпературной камере при 100°C и 1000°C . Величины ТКЛР $c\text{-ZrO}_2$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 5, величины ТКЛР для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не удалось определить из-за малого количества фазы и соответственно низкой интенсивности отражений от нее.

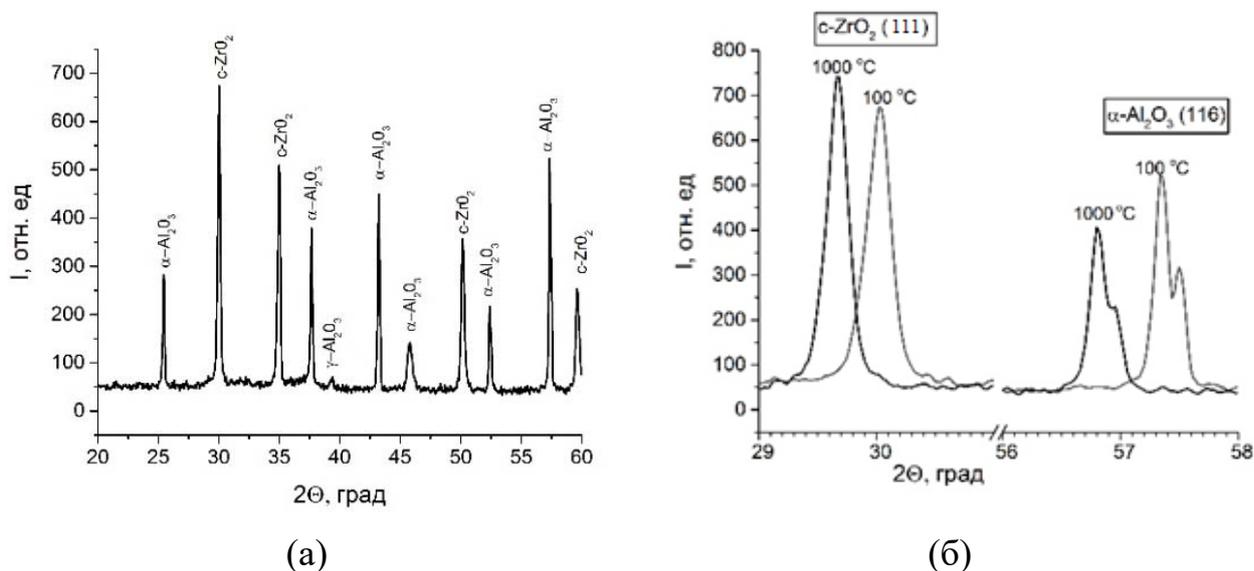


Рисунок 9. Рентгенограмма покрытия $c\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и совмещенные участки рентгенограмм, содержащих рефлексы (111) $c\text{-ZrO}_2$ и (116) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б), полученные съемкой в высокотемпературной камере при 100 и 1000°C .

На рис. 10 приведена рентгенограмма покрытия П2 (рис. 10а), полученная при комнатной температуре и совмещенные рентгенограммы, полученные съемкой при 100°C , 500°C и 1000°C , на которых присутствуют рефлексы от тетрагонального оксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$), α - и γ -модификаций Al_2O_3 (рис. 10б). В табл. 5 представлены значения ТКЛР покрытий, которые могут быть использованы для прогнозирования остаточных термических напряжениях в этих покрытиях, в т.ч. и при их использовании в многослойных композициях. Следует обратить внимание на то, что для трехфазного покрытия удалось определить значения ТКЛР для всех трех фаз, что невозможно реализовать не только для покрытий, но и для объемных объектов при использовании дилатометра.

При этом для двух фаз с тетрагональной ($t\text{-ZrO}_2$) и гексагональной ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) решетками высокотемпературная съемка позволяет определить величины ТКЛР вдоль осей «с» и «а», т.е. определить на поликристаллическом объекте монокристалльные константы, что невозможно реализовать никаким

другим методом.

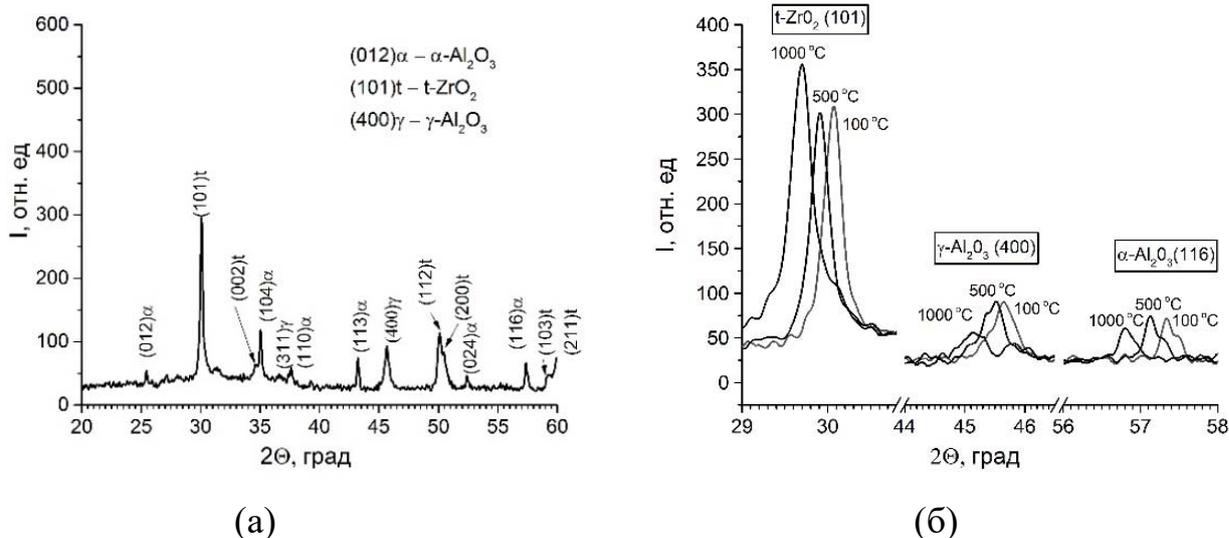


Рисунок 10. Рентгенограмма покрытия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+t\text{-ZrO}_2$ при комнатной температуре (а) и совмещенные рентгенограммы при 100°C, 500°C и 1000°C (б)

В табл. 5 приведены результаты определения ТКЛР двух модификаций Al_2O_3 в разных покрытиях, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в П1 и П2, а $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в П2. Видно, что величины ТКЛР для одного и того же оксида заметно отличаются в покрытиях, в которых они имеют разных соседей. Эти различия следовало бы ожидать, поскольку термическое расширение в многофазной системе является продуктом взаимодействия со всеми компонентами смеси и определяется упругими термическими характеристиками этих компонентов.

Таблица 5. Величины ТКЛР для различных фаз в покрытиях

Покрытие	Фаза	ТКЛР		
		$\alpha_{100-1000} \cdot 10^{-6}/\text{K}$		
		a	b	c
П1	c-ZrO ₂	12.1	-	-
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	10.2	-	9.9
П2	t-ZrO ₂	15.6	-	9.2
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	11.7	-	8.4
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10.3	-	-

Это должно приводить к нарушению правила аддитивности при усреднении ТКЛР композитов и многофазных сплавов, состоящих из компонентов, сильно отличающихся по своим упругим свойствам, что

свидетельствуют о сложном характере взаимодействия компонентов смеси. Это, с одной стороны, усложняет процедуру прогнозирования работоспособности композита при термическом воздействии, но, с другой – расширяет возможности интерпретации особенностей термического поведения композитов на основе результатов определения ТКЛР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе проанализированы корреляции характеристик термического расширения и фазового состава со свойствами при растяжении сплавов системы Al-Cu-Li.

2. Показано, что с увеличением отношения содержания лития к меди в сплавах повышается доля δ' (Al₃Li)-фазы за счет снижения количества T₁(Al₂CuLi)-фазы, при этом суммарное количество интерметаллидных фаз также повышается, поскольку количество δ' -фазы существенно выше, чем T₁-фазы. Это приводит не только к увеличению модуля Юнга, но и к снижению величин предела текучести и ТКЛР.

3. Снижение предела текучести при увеличении отношения лития к меди объясняется снижением количества T₁-фазы, поскольку эффект упрочнения T₁-фазы в 3-4 раза превосходит упрочнение от выделения δ' -фазы и повышение суммарной доли интерметаллидов за счет δ' -фазы не может компенсировать снижение количества T₁-фазы.

4. Величина модуля Юнга сплавов системы Al-Cu-Li в отличие от предела текучести повышается при увеличении отношения лития к меди, что свидетельствует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз сопоставимы и повышение суммарной доли интерметаллидов в случае упругих свойств компенсирует снижение количества T₁-фазы.

5. Показано, что величина ТКЛР, измеренная на основании термического расширения атомов твердого раствора зависит также от характеристик присутствующих в сплаве интерметаллидных фаз, что дает основание рассматривать величину ТКЛР для многофазных сплавов и композитов как результат сложного взаимодействия компонентов смеси. Это, с одной стороны, усложняет интерпретацию результатов измерения ТКЛР, но, с другой – расширяет возможностей этих интерпретаций.

6. Высокотемпературная рентгеновская съемка холоднокатаных с обжатием 20% и 50% образцов трип-стали ВНС9-Ш и стали 20X15АНЗМД2 показал, что для обеих сталей с увеличением температуры снижается ширина дифракционных рефлексов (110) α -фазы, а для стали ВНС9-Ш характерна более выраженная асимметрия формы и большая ширина рефлексов.

7. Количество γ -фазы увеличивается, начиная от температуры нагрева 400°C для сплава ВНС9-Ш после обжатия 50% и от 600°C после обжатия 20% и от 500°C для сплава 20X15АНЗМД2.

8. Вариации периодов решетки γ -фазы носят сложный характер, при этом следует отметить, что в сплаве ВНС9-Ш при 400°C и 500°C γ -фаза выделяется только после обжатия 50% и при этих температурах имеет пониженный период решетки.

9. Обнаружена обратная пропорциональность между периодами решетки и ТКЛР. Для холоднокатаной ВНС9-Ш характерны максимальные периоды решетки (2,890-2,892 Å) и минимальные значения ТКЛР ($7,6-7,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), сталь 20X15АНЗМД2 демонстрирует пониженный период решетки (2,888 Å) и более высокие значения ТКЛР ($8,5-9,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Сходная закономерность уже наблюдалась для отожженных при разных температурах образцах ВНС9-Ш.

10. Методами со-распыления в среднечастотном режиме Zr и Al мишеней планарных магнетронов напылили композитные покрытия $\text{ZrO}_2+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на подложки из полированного сплава NCX750.

11. Продемонстрирована эффективность определения ТКЛР методом высокотемпературной рентгенографии для оценки трехфазных покрытий, а также возможность оценивать на поликристаллических объектах монокристалльные характеристики ТКЛР для фаз с тетрагональной и гексагональной решетками.

12. Впервые для вычисления ТКЛР фаз с тетрагональной и гексагональной кристаллическими решетками предложено использовать представление ТКЛР в виде тензора 2-го ранга, что позволяет повысить точность оценки ТКЛР.

13. Показано, что величины ТКЛР для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в двух трехфазных покрытиях, в которых присутствовали также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и в одном покрытии кубическая (c-ZrO₂), а в другом тетрагональная (t-ZrO₂) модификации оксида циркония, отличаются. Это свидетельствует о том, что термическое расширение в многофазной системе является продуктом взаимодействия со всеми компонентами смеси и определяется упругими термическими характеристиками этих компонентов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ:

Список публикаций в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК

1. Бецофен С.Я. Особенности формирования остаточных напряжений в поверхностных слоях и покрытиях / С.Я. Бецофен, А.А. Лозован, В.С. Моисеев,

С.С. Александрова, Н.А. Иванов, А.Н. Быкадоров. // Деформация и разрушение материалов. 2023. №10. С. 30-40.

2. Ашмарин А.А. Особенности термического расширения трип-сталей и композитных покрытий / А.А. Ашмарин, С.Я. Бецофен, А.А. Лозован, Е. И. Лукин, М. И. Гордеева, А.Л. Митрофанов, А. Н. Быкадоров // Деформация и разрушение материалов. – 2023. – №11 – С. 13-21.

Список публикаций в других научных журналах и сборниках трудов

1. Лозован А.А. Определение термических коэффициентов линейного расширения в покрытиях / А.А. Лозован, С.Я. Бецофен, А.А. Ашмарин, А.С. Ленковец, А.Н. Быкадоров, А.Л. Митрофанов // Вакуумная техника и технологии - 2023. Труды 30-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 20-22 июня 2023 г./ под ред. Тетерука Р.А., Анцуковой А.И, Шарифуллиной К.Р.– СПб.:Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023, С. 243-246.

2. Ашмарин А.А. Термическое расширение трип-сталей и композитных многофазных покрытий / А.А. Ашмарин, А.Н. Быкадоров, А.Л. Митрофанов // ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. XI Международная школа. 11–15 сентября 2023 г. Тольятти. Сборник материалов. – Издательство ТГУ, 2023, С. 152.

3. Лозован А.А. Особенности термического расширения в конструкционных материалах и покрытиях / А.А. Лозован, С. Я. Бецофен, А.В. Беспалов, А.Л. Митрофанов, А.Н. Быкадоров // Быстрозакаленные материалы и покрытия Материалы XX-й Международной научно-технической конференции. 17-18 октября 2023 г. МАИ: Матер. конф. – Москва : Пробел-2000, 2023. С. 129-134.

4. Лозован А.А. Исследование свойств самосмазывающихся пленок CrAlN-Ag / А.А. Лозован, А.В. Беспалов, А.Н. Быкадоров, П.П. Козлов, Т.С. Сухова // Быстрозакаленные материалы и покрытия Материалы XIX-й Международной научно-технической конференции. 18-19 октября 2022 г. МАИ: Матер. конф. – Москва : Пробел-2000, 2022. С. 149-152.

5. Быкадоров А.Н. Механические и трибологические свойства самосмазывающихся покрытий CrAlN-Ag напыленных с использованием мозаичной мишени / Д.Б. Самохин, А.Н. Быкадоров, А.А. Лозован // Гагаринские чтения – 2023: XLIX Международная молодежная научная конференция: Сборник тезисов докладов — Москва: Издательство «Перо», 2023, С. 676.