TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

V.E. Panin, V.P. Sergeev, A.V. Panin

NANOSTRUCTURING OF THE SURFACE LAYERS OF CONSTRUCTION MATERIALS AND NANOSTRUCTURED COATING DEPOSITION

The mechanisms involved in the deformation, fracture and wear of the surface layers of construction materials under different loading conditions are considered. High surface-layer nanostructuring and nanostructured coating deposition efficiencies are shown to be feasible, which provides a severalfold improvement in the characteristics of critical parts of machines and weld joints (wear resistance, fatigue life, corrosion resistance, service life and reliability). Modern surface-layer nanostructuring and nanostructuring and nanostructuring and nanostructuring techniques are described.

The manual is intended for students of higher educational institutions sitting for bachelor's and master's degrees in materials science and engineering.

Tomsk Polytechnic University Publishing House 2010

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.Е. Панин, В.П. Сергеев, А.В. Панин

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНЕСЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Допущено УМО высших учебных заведений РФ по образованию в области материаловедения, технологии материалов и покрытий в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров 150600 «Материаловедение и технология новых материалов»

> Издательство Томского политехнического университета 2010

УДК 538.951-405; 538.975; 539.23; 539.216.1 ББК 22 П16

Панин В.Е.

П16 Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий: учебное пособие / В.Е. Панин, В.П. Сергеев, А.В. Панин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 254 с.

ISBN 978-5-98298-734-1

В пособии рассматриваются механизмы деформации, разрушения и изнашивания поверхностных слоев конструкционных материалов в различных условиях нагружения. Показана высокая эффективность их наноструктурирования и нанесения наноструктурных покрытий, что кратно повышает такие важные характеристики как износостойкость, усталостная долговечность, коррозионная стойкость, ресурс работы и надежность высокоответственных конструкций и их сварных соединений. Описаны современные технологии наноструктурирования поверхностных слоев и нанесения наноструктурных покрытий.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров 150100 «Материаловедение и технологии материалов».

УДК 538.951-405; 538.975; 539.23; 539.216.1 ББК 22

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор ТПУ В.А. Клименов

Доктор физико-математических наук, профессор ТГАСУ Ю.П. Шаркеев

ISBN 978-5-98298-734-1

© ГОУ ВПО НИ ТПУ, 2010
© Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В., 2010
© Обложка. Издательство Томского политехнического университета, 2010

Введение

Упрочнение поверхностных слоев и нанесение упрочняющих и защитных покрытий широко применяется в современном материаловедении. Это позволяет существенно повысить поверхностную прочность, жаростойкость, коррозионную стойкость и, как следствие, эксплуатационный ресурс работы конструкционных и инструментальных материалов. Однако при этом снижается пластичность материала и, как правило, его усталостная прочность. На границе раздела "упрочненный поверхностный слой (покрытие) – подложка" возникают концентраторы напряжений различного масштаба, которые обусловливают зарождение трещин и развитие усталостного разрушения. Последнее обстоятельство стало центральной проблемой для материалов новых поколений в авиационной, ракетно-космической, судостроительной и машиностроительной технике, в материаловедении атомной энергетики. Особо опасными являются сварные соединения конструкционных материалов. Сварной шов является мощным концентратором напряжений, который генерирует в зоны термического влияния трещины, обусловливая усталостное разрушение всей конструкции. Острота проблемы резко возрастает при работе изделий в экстремальных условиях нагружения: высокие температуры, ударное нагружение, нейтронное облучение, взаимодействие с высокотемпературной плазмой или мощным лазерным излучением, вибрации, коррозионная среда и др. Для конструкционных материалов новых поколений потребовалась разработка принципиально новых методов поверхностного упрочнения. К таким методам относятся наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий. Эти методы позволяют существенно повысить эксплуатационные характеристики инструментальных материалов (обрабатывающие центры, штамповая оснастка и др.). Теоретическое обоснование, экспериментальные исследования и разработка научных основ технологий наноструктурирования поверхностных слоев и нанесения наноструктурных покрытий представлены в настоящем пособии.

Хотя нанесению наноструктурных покрытий в литературе посвящено большое число работ, настоящее пособие качественно от них отличается. Оно написано на основе концептуально нового подхода, согласно которому наноструктурные материалы и наноструктурные покрытия являются сильно неравновесными многоуровневыми системами. И их описание должно проводиться на основе неравновесной термодинамики и физической мезомеханики материалов.

В физической мезомеханике поверхностные слои нагруженного твердого тела рассматриваются как самостоятельная подсистема. Отсутствие у атомов поверхности половины межатомных связей обусловливает специфическую структуру поверхностного слоя: наличие террас и ступенек, повышенная концентрация структурных вакансий, значительное смягчение его фононного спектра, широкий спектр различных атомных конфигураций, в том числе, не свойственных объему кристалла. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что поверхностный слой толщиной в несколько межатомных расстояний следует рассматривать не просто как ослабленный кристалл, а как систему нанокластеров, которая ведет себя принципиально отлично от равновесного кристалла с трансляционной симметрией. Как следствие, поверхностный слой при нагружении твердого тела более интенсивно теряет свою сдвиговую устойчивость по сравнению с объемом кристалла и проявляет специфические механизмы пластического течения недислокационной природы.

Особенно наглядно последнее утверждение проявляется при растяжении напыленных тонких пленок. Неравновесные напыленные тонкие пленки характеризуются наличием большого числа атомных нанокластеров различных конфигураций. Как показано в настоящем пособии, пластическое течение таких неравновесных тонких пленок происходит путем распространения вдоль оси нагружения мезополос локализованной деформации по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений. Наиболее вероятный механизм подобного пластического течения связан со структурным перестроением атомных нанокластеров различных конфигураций в полях градиентов напряжений. Другими словами, кластерный механизм пластического течения на наномасштабном уровне является более универсальным по сравнению с движением дислокаций на микромасштабном уровне. Он может развиваться в деформируемом твердом теле с любой внутренней структурой и в любых условиях нагружения. Для него не требуется трансляционная инвариантность кристаллической решетки, которая определяет вектор Бюргерса дислокаций. Он может обеспечить любой вихревой характер пластического течения, не связанный с кристаллографическим скольжением дислокаций. С другой стороны, нанокластерный механизм может логично объяснить атомный механизм локальных структурных превращений при зарождении и движении дислокаций, дисклинаций, мезо- и макрополос локализованного пластического течения.

Если наноструктурировать поверхностный слой обычного кристалла, то его пластическое течение при растяжении образца также происходит механизмом распространения вдоль рабочей части образца мезополос локализованного пластического течения. Наводороживание наноструктурированного поверхностного слоя плоских образцов титана позволило вскрыть тонкую структуру мезополос: они состоят из отдельных ламелей, испытывающих сдвиг как целое относительно друг друга. В свою очередь, сдвиг каждой ламели происходит путем взаимного смещения более мелких поперечных ламелей, то есть развивается как многоуровневый процесс.

Принципиально важно, что ламельная структура экструдированных мезополос наблюдается не только на рабочей части образца, но и на его головках, которые в объеме не испытывают пластического течения. Это определяет качественную аналогию пластического течения напыленных тонких пленок и наноструктурированных поверхностных слоев обычных образцов поликристаллических материалов. Данное обстоятельство позволяет считать, что концепция нанокластерного механизма пластического течения лежит в основе недислокационных механизмов деформации поверхностных слоев любых твердых тел. Именно это обусловливает специфику поведения поверхностных слоев в нагруженном твердом теле как многоуровневой системе.

Все внутренние границы раздела в деформируемом твердом теле также следует рассматривать как самостоятельные подсистемы, играющие важную функциональную роль в зарождении деформационных дефектов в объеме материала. Зарождение дислокаций на внутренних границах раздела экспериментально обнаружено давно. Функциональная роль внутренних границ раздела как области зарождения дислокаций подробно рассмотрена в настоящем пособии. Подчеркнем, что потенциально структура внутренних границ раздела удовлетворяет всем условиям, необходимым для зарождения дислокаций. Необходимость совместности деформации двух нагруженных разнородных сред обусловливает возникновение на границе их раздела квазипериодических концентраторов напряжений, возникают зоны гидростатического растяжения и широкий спектр атомных конфигураций. Они обусловливают развитие локальных структурных превращений и нанокластерных потоков массопереноса в неоднородном поле "шахматного" распределения на интерфейсе растягивающих и сжимающих нормальных и касательных напряжений. Этот эффект предсказывается и может быть описан только на основе физической мезомеханики. Он приводит к формированию в приграничном слое интерфейса так называемых твидовых структур. В зонах растягивающих нормальных напряжений возникают области гидростатического растяжения, куда устремляются нанокластерные потоки и развивается процесс локального роста материала. Унос материала из зон гидростатического сжатия обусловливает образование на интерфейсе микропор.

При нанесении высокопрочного наноструктурного покрытия на более мягкую подложку твидовая структура формируется в поверхностном слое подложки. В зонах локального роста материала подложки возникают высокие гидростатические напряжения, которые обусловливают растрескивание высокопрочного покрытия и его локальное отслоение. Данный эффект особенно сильно выражен в условиях высокоэнергетического воздействия на двухслойную среду "покрытие-подложка".

Физическая мезомеханика многослойных структур позволяет управлять полями напряжений на интерфейсах и связанными с ними процессами массопереноса атомных нанокластеров. Согласно физической мезомеханике, эффект возникновения твидовой структуры на интерфейсе "покрытие-подложка" существенно зависит от толщины покрытия, степени его неравновесности, различия модулей упругости и коэффициентов термического расширения покрытия и подложки. Воздействовать на эти характеристики и снижать нежелательный эффект твидовой структуры на интерфейсе разнородных сред можно в рамках нанесения многослойных покрытий.

Наконец, очень важной проблемой является сохранение неравновесной наноструктуры в поверхностных слоях и покрытиях в полях внешних воздействий. Ее решение также связано с неравновесной термодинамикой и физической мезомеханикой материалов. Используя эффект "шахматного" распределения растягивающих и сжимающих нормальных напряжений на интерфейсах разнородных сред, следует создавать многофазные состояния в неравновесных многослойных наноструктурных покрытиях. Распределение различного типа фаз в клетках гидростатического растяжения и сжатия на интерфейсах многослойного покрытия позволяет релаксировать соответствующие растягивающие и сжимающие нормальные напряжения. Это снижает движущую силу нанокластерных потоков материала на интерфейсах в полях градиентов касательных напряжений и блокирует формирование нежелательных твидовых структур.

В учебном пособии представлено шесть глав. В первых четырех главах подробно изложены научные основы наноструктурирования поверхностных слоев и нанесения наноструктурных покрытий на базе представлений неравновесной термодинамики и физической мезомеханики. Две последние главы посвящены описанию современных методов наноструктурирования поверхностных слоев материалов, нанесения на них наноструктурных покрытий, а также используемого в настоящее время технологического оборудования. Глава 1. Поверхностные слои и внутренние границы раздела как самостоятельные подсистемы в твердых телах

1.1. Физические принципы мезомеханики поверхностных слоев и внутренних границ раздела в деформируемом твердом теле

Фундаментальная роль поверхности как особого состояния твердого тела широко обсуждается в физике, химии и их многочисленных приложениях в материаловедении [1-7]. Применение в последние годы атомно-силовой, сканитуннельной, растровой электронной рующей микроскопии, оптикотелевизионного измерительного комплекса высокого разрешения, фрактального анализа показало, что поверхностный слой в нагруженных материалах является самостоятельным мезоскопическим структурным уровнем деформации, который играет важнейшую функциональную роль в механическом поведении деформируемого твердого тела в целом [8-11]. Это обусловило развитие нового подхода к описанию поведения поверхностных слоев в физической мезомеханике материалов. Поскольку в любых внешних полях (механических, термических, электрических и др.) в твердых телах возникают внутренние напряжения, резко различающиеся в поверхностных слоях и объеме материала, проблема мезомеханики поверхностных слоев является актуальной практически во всех областях современного материаловедения.

Внутренние границы раздела в традиционной механике деформируемого твердого тела рассматриваются лишь как дополнительное сопротивление сдвигу [12]. Этот взгляд претерпел кардинальные изменения в физической мезомеханике [11,13]. Несовместность упругой деформации сред, сопряженных на внутренних границах раздела, обусловливает возникновение на этих границах квазипериодических концентраторов напряжений. Последние вызывают зарождение на границах раздела деформационных дефектов различного масштабного уровня: дислокаций, дисклинаций, мезо- и макрополос локализованной пластической деформации, микро- и макротрещин. Распространение последних в объеме деформируемого материала является сугубо релаксационным процессом. Однако поворотные моды деформации, сопровождающие кристаллографические сдвиги в объеме материала, обусловливают развитие стесненных поворотов структурных элементов деформации как целого. Это обусловливает возникновение концентраторов напряжений на внутренних границах раздела в ходе всего процесса пластической деформации, несмотря на релаксационную природу сдвигов в объеме материала. Естественно, данные процессы зависят от структуры и состояния внутренних границ раздела, а также условий внешнего нагружения. Микроскопические процессы атомных перераспределений на внутренних границах раздела, обусловливающие возникновение на них концентраторов напряжений, пока

разрешить не удается. Однако классификация внутренних границ раздела как мезоскопического структурного уровня деформации не вызывает сомнений.

Рассмотренные выше положения физической мезомеханики структурнонеоднородных сред позволили сформулировать основные принципы мезомеханики поверхностных слоев и внутренних границ раздела в деформируемом твердом теле, а также рассмотреть их приложения к решению ряда актуальных проблем современного материаловедения [14].

Принцип 1. Поверхностные слои нагруженных твердых тел являются самостоятельным мезомасштабным структурным уровнем деформации, определяющим первичное зарождение всех видов деформационных дефектов.

Принцип 2. Внутренние границы раздела в структурно-неоднородных средах играют важную функциональную роль в формировании концентраторов напряжений, определяющих механизмы распространения пластических сдвигов и зарождение трещин в объеме деформируемого твердого тела.

Принцип 3. Все механизмы массопереноса в твердых телах в полях внешних воздействий можно описать как суперпозицию базовых мод локальных структурных превращений на различных масштабных уровнях. Данные структурно-фазовые переходы зарождаются на концентраторах напряжений различного масштаба и развиваются в полях градиентов напряжений как автоволновой релаксационный процесс распространения потоков различного рода дефектов кристаллической решетки. Поверхностные слои и внутренние границы раздела контролируют развитие процессов массопереноса в нагруженном твердом теле.

Данные физические принципы отражают радикальное отличие методологии физической мезомеханики, с одной стороны, от методологий механики сплошной среды и дислокационной физики пластичности, с другой стороны.

1.2. Структура и закономерности деформации поверхностных слоев

На основе известных в литературе данных о структуре и свойствах поверхности принято считать, что поверхностный слой кристалла представляет собой особое состояние вещества [1-3, 15-17].

Структура поверхностного слоя существенно отличается от структуры идеального кристалла. Это различие определяется:

– процессами поверхностной релаксации (уменьшение межплоскостного расстояния по нормали к поверхности);

 – реконструкцией элементарной ячейки, включая изменение базисных векторов и взаимный поворот ячеек поверхности и подложки;

– возникновением в поверхностном слое широкого спектра дефектов: точечных (вакансии, междоузельные атомы, их плоские кластеры и др.), линейных (линейные кластеры вакансий или примесные атомы, отсутствие части атомных рядов, краудионы и др.), двухмерные (ступени, фасетки, домены вакансий, аморфизация отдельных участков и др.).

Пример различных структурных моделей на поверхности (110) Рt приведен на рис. 1.1. При внешних воздействиях на поверхность, включая адсорбцию, в ней происходят фазовые превращения. Это сильно снижает сдвиговую устойчивость поверхностного слоя и создает возможность его квазивязкого течения по



Рис. 1.1. Структурные модели поверхности Pt(110) [2]: нереконструированная поверхность (а); модель недостающего ряда (б); модель выпячивания атома (в); модель спаренных рядов (г)

механизму локального "фазового" превращения (мартенситного типа).

Естественно, что первичные потоки дефектов кристаллической структуры, генерируемые базовым концентратором напряжений в месте приложения внешней нагрузки, должны распространяться в поверхностных слоях нагружаемого образца. В последнее время использование атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии высокого разрешения, лазерной спекл-интерферометрии позволило получить экспериментальные данные [18-23], убедительно подтверждающие возникновение в поверхностных слоях нагруженных металлов и сплавов первичных потоков дефектов. Приведем эти данные.

На рис. 1.2,*а* представлен упругопластический деформационный рельеф, возникающий на поверхности образца интерметаллида Ni₆₃Al₃₇, деформированного сжатием до предела текучести [18]. Затруднение зарождения и распространения дислокаций в объеме интерметаллида позволяет сформировать в поверхностном слое образца террасноступенчатую структуру с высотой ступенек до 1 мкм.

Это заведомо неупругая деформация. В то же время, при разгрузке образца данный деформационный рельеф полностью исчезает. Это наглядно иллюстрирует более низкую сдвиговую устойчивость поверхностного слоя образца Ni₆₃Al₃₇, в котором развивается значительная упругопластическая деформация при нагружении ниже предела текучести.



Рис. 1.2. Тонкая структура поверхностного слоя нагруженного твердого тела, выявляемая сканирующей туннельной микроскопией: интерметаллид $Ni_{63}Al_{37}$, сжатие до предела текучести, размер изображения 17.4×17.4 мкм² [18]; субмикрокристаллический титан с наводороженным поверхностным слоем, растяжение при T=293 K, $\varepsilon=24\%$, размер изображения 160×400 мкм² [24]

На рис. 1.2, δ показано формирование поверхностного деформационного рельефа при растяжении плоских образцов субмикрокристаллического титана, поверхности которых были подвергнуты наводороживанию [24]. Высокопрочное состояние субмикрокристаллического титана затрудняет генерацию в нем дислокаций, и пластическое течение в основном осуществляется распространением мезополос локализованной деформации. В наводороженном поверхностном слое образца сдвиговая устойчивость значительно снижена, и вдоль оси нагружения распространяются спаренные зигзагообразные мезополосы, в которых локальные сдвиги направлены по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений τ_{max} . Такое спаривание зигзагообразных полос удовлетворяет заданным граничным условиям (сохранение оси нагружения образца).

В то же время, локальные сдвиги в поверхностном слое на мезоуровне не связаны с кристаллографическим скольжением, а распространяются по одному из сопряженных направлений τ_{max} . При этом принципиально важно, что представленный на рис. 1.2, δ деформационный рельеф возникает и на поверхности головки образца, которая в целом деформируется только упруго. Это означает, что данный деформационный рельеф является сугубо поверхностным, и его зарождение связано с базовым концентратором напряжений, возникающим на головке образца около захвата испытательной машины [1].



Рис. 1.3. Кривая "напряжение–время нагружения" (а) и продольная компонента интерференционных картин (б) на поверхности плоского образца поликристаллического алюминия; T=293 K, растяжение [19]

Убедительным подтверждением пластического течения поверхностного слоя образца, который в объеме нагружен только упруго, являются результаты [19], представленные на рис. 1.3. Динамические процессы пластической деформации и разрушения при растяжении плоских образцов поликристаллического стали S45C изучали В [19] методом лазерной алюминия И спеклинтерферометрии. На рис. 1.3, а показана кривая "напряжение-время нагружения" алюминия, а на рис. 1.3, б – динамика изменения продольной компоненты интерференционных полос на плоской поверхности образца. Принципиально важно, что при всех степенях деформации интерференционная картина оказывается непрерывной при переходе от пластически деформируемой рабочей части образца к его упругодеформируемым головкам. Аналогичные результаты получены на образцах стали. Отсюда вытекают два важных следствия:

 – лазерная спекл-интерферометрия, прежде всего, отражает специфику деформации поверхностного слоя деформируемого образца;

 пластическое течение развивается на всем протяжении поверхностного слоя образца, включая его макроупругодеформируемые головки около захватов



Рис. 1.4. Поле векторов смещений на поверхности плоского образца NiTi с боковым надрезом в центре образца, растяжение, $\varepsilon = 14 \% [26]$

испытательной машины.

Важно отметить, что в ходе нагружения образцов стали вблизи подвижного захвата на образце возникали сначала полоса Людерса, а затем "белая" полоса из плотно сконцентрированных интер-ференционных полос. Затем они перемещались вдоль образца. При этом в зоне "белой" полосы, которая распространялась под углом 45° к продольной оси образца, наблюдался эффект вращения образца как целого¹. Эти данные говорят о том, что подвижный захват испытательной машины является базовым концентратором напряжений, генерирующим на мезоуровне сначала первичные потоки дефектов в поверхностном слое образца, а затем и в объеме образца.

Применение оптико-телевизионного измерительного комплекса TOMSC с разрешением в области микронного диапазона показывает [26], что векторы смещений на поверхности деформируемого твердого тела, как правило, направлены вдоль сопряженных направлений τ_{max} или являются их векторной суммой (рис. 1.4). Это свидетельствует о том, что в тонких поверхностных слоях на мезомасштабном уровне развиваются специфические сдвиги недислокационной природы. Наряду с этим, оптическая металлография выявляет на поверхности деформируемого твердого тела следы скольжения микромасштабного уровня, которые имеют кристаллографическую природу. Очевидно, эти два вида деформации поверхностного слоя органически взаимосвязаны и имеют прямое отношение к механизму зарождения деформационных дефектов в поверхностных слоях нагруженного твердого тела. Для понимания этого вопроса важное значение имеют результаты работы [27].

На рис. 1.5 представлена картина эволюции поля векторов смещений на поверхности плоского поликристаллического образца дисперсно-упрочненного алюминия при его деформации растяжением [27]. Характерны следующие закономерности развития поля векторов смещений:

а) Первичные пластические сдвиги в направлении τ_{max} возникают в поверхностном слое образца около одного из подвижных захватов. Их фронт распространяется вдоль деформируемого образца, генерируя периодически полосы локализованной деформации параллельно тому же направлению τ_{max} . Эти полосы локализованной деформации являются полосами сброса, поскольку первичный поток поверхностных дефектов в направлении τ_{max} вызывает эффект поперечных смещений образца (рис. 1.5) и изгиб его заданной оси.

б) Формирование каждой полосы сброса сопровождается возникновением скачка на кривой σ - ε (рис. 1.6)². Наблюдаемый эффект локализации деформации развивается в миллиметровом диапазоне (расстояние между соседними полосами сброса составляет 1...2 мм).

¹ Отметим в связи с этим, что при растяжении нитевидных кристаллов всегда наблюдается эффект их закручивания [25].

² Подчеркнем, что подобный эффект наблюдается и при пластической деформации алюминия, в котором блокировки дислокаций нет [27]. Поэтому широко распространенные модели скачкообразной деформации, связанные с блокировкой подвижных дислокаций, в данном случае исключены.



Рис. 1.5. Эволюция поля векторов смещений на поверхности плоского образца композиционного материала Al+10% Al₂O₃ при растяжении [27]; представлены две последовательные стадии движения полосы локализованной пластической деформации (ЛПД): справа налево (а) и слева направо (б)

в) При достижении фронтом первичных поверхностных сдвигов второго подвижного захвата на противоположной головке образца происходит отражение фронта и его распространение в обратном направлении. При этом векторы смещения при отражении скачком изменяют свое направление, и первичные поверхностные сдвиги распространяются вдоль сопряженного направления τ_{max} (рис. 1.5, δ). Поперечные смещения образца в ходе распространения фронта первичных поверхностных сдвигов вдоль образца изменяют свое направление на противоположное. На первой стадии этого процесса изгиб оси образца уменьшается, что приводит к релаксации внешних деформирующих напряжений.

На второй стадии процесса ось образца изгибается в противоположном направлении, и деформирующее напряжение σ вновь возрастает. На кривой σ - ε это отражается в длиннопериодической осцилляции внешнего деформирующего напряжения σ (рис. 1.6, δ). Каждый длинный период характеризуется сначала релаксацией σ , а затем его возрастанием.

Таким образом, при многократном возвратно-поступательном движении фронта первичных поверхностных сдвигов вдоль оси нагружения образец испытывает поперечные автоколебания подобно струне скрипки. Рождающиеся при этом полосы локализованной деформации последовательно охватывают весь объем образца, осуществляя его пластическое течение сугубо очагово. Подобный процесс можно классифицировать как движение бегущего импульса в возбудимой среде [11].



Рис. 1.6. Кривая "напряжение–деформация" композиционного материала Al+10% Al_2O_3 , растяжение при 293 К (а) и ее фрагмент при большом увеличении (б) [27]

Качественно близкая картина развития локализованного пластического течения в поликристаллах алюминия, алюминиевого сплава A2017 и стали S45C получена в [20,21] методом электронной спекл-интерферометрии. Данный метод выявляет полосы локализованной деформации миллиметрового диапазона. Тщательное исследование кинетики распространения таких макрополос с помощью динамической электронной спекл-интерферометрии позволило выявить в [21] следующие очень важные закономерности:

1. Макрополосы локализованной деформации, ориентированные под углом 45° к оси образца, могут перемещаться вдоль образца, многократно меняя направление своего перемещения на обратное; при этом наклон макрополосы скачком изменяется при изменении направления ее движения.



Рис. 1.7. Пульсация плотности интерференционных полос в смежных макрополосах локализованной деформации (а) и соответствующая пульсация скорости распространения макрополосы вдоль образца (б) [21]

2. При большом разрешении во времени обнаруживается пульсация плотности интерференционных полос в макрополосе локализации деформации и соответственно скорости распространения локальной деформации в макрополосе (рис. 1.7). Скорость движения макрополосы значительно выше, когда она распространяется по недеформированному материалу. Соответственно удается разрешить тонкую структуру макрополосы. Следующая за ней макрополоса движется с меньшей скоростью, что связано с более высокой диссипацией ее кинетической энергии в предварительно деформированном материале. Плотность интерференционной картины внутри макрополосы возрастает, и ее тонкая структура не выявляется.

3. Средняя скорость распространения макрополос вдоль образца монотонно снижается примерно в 5 раз по мере увеличения степени деформации образца. Это естественно отражает усиление диссипативных процессов в деформируемом твердом теле по мере увеличения плотности деформационных дефектов.

4. Распространение вдоль образца макрополос локализованной деформации сопровождается возникновением скачков на кривой "напряжение–деформация".

Следует отметить, что характер указанных выше закономерностей локализации деформации очень сильно зависит от разрешения во времени при получении и обработке спекл-интерферограмм. Например, при малом временном разрешении тонкая структура макрополос не выявляется. При грубом усреднении обнаруживается перемещение макрополос локализованной деформации вдоль образца только в одном направлении. Отсутствие информации о полях векторов смещений между полосами не позволило авторам [21] связать наблюдаемые закономерности с развитием потоков дефектов в поверхностных слоях деформируемых образцов. Вместе с тем, результаты [21] очень хорошо согласуются с представлениями [1] о мезомеханике поверхностных слоев твердых тел.

Монтаж полей векторов смещений на большой длине образца, полученных оптико-телевизионным измерительным комплексом TOMSC в [28], показал, что между макрополосами локализованной деформации векторы смещений ориентированы по направлению τ_{max} , а в пределах макрополос локализованной деформации – вдоль оси нагружения (рис. 1.8). Если вычислить векторную разность полей векторов смещений внутри макрополосы локализованной деформации и вне ее, то получаем поле векторов смещений в сопряженном направлении τ_{max} . Другими словами, макрополосы локализованной деформации, выявляемые методом спекл-интерферометрии в миллиметровом диапазоне, являются полосами сброса, в которых векторно складываются первичные поверхностные сдвиги по направлению τ_{max} и аккомодационные сдвиги в сопряженном направлении τ_{max} .

Использование атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии, а также оптико-телевизионного измерительного комплекса TOMSC позволяет



Рис. 1.8. Монтаж фрагментов поля векторов смещений на поверхности образца алюминия; растяжение, $\varepsilon = 7\%$, $\Delta = 0.025\%$, $\times 250$ [28]

выявить полосы локализованной деформации субмикронного и микронного диапазонов. Подчеркнем, что природа всех видов полос локализованной деформации одна и та же: они являются аккомодационными полосами сброса, которые генерируются первичными поверхностными сдвигами недислокационной природы.

Наиболее вероятным механизмом развития первичных поверхностных сдвигов в направлении τ_{max} является механизм Бейна, обнаруженный в материалах с мартенситным превращением [29]. Наличие в поверхностных слоях твердых тел нескольких атомных конфигураций, в том числе не свойственных основной кристаллической структуре материала, а также большого количества структурных вакансий [2,3] позволяет максимальным касательным напряжениям осуществлять поверхностные сдвиги в направлении τ_{max} по известному механизму Бейна. В данном механизме сдвиг осуществляется локальным структурным превращением одной атомной конфигурации в другую преимущественно в направлении τ_{max} . Поток поверхностных дефектов недислокационной природы, зарождаясь около подвижного захвата как базового концентратора напряжений, распространяется в направлении τ_{max} , вызывая локальный изгиб образца.

Кристаллическая подложка деформируется при этом упруго и тормозит развитие потока поверхностных дефектов. В поверхностном слое возникает складка с сильным локальным изгибом-кручения, а на боковой поверхности образца – локальный концентратор изгибающих напряжений. При достижении данным концентратором изгибающих напряжений критического значения возникает полоса сброса. В складке поверхностного слоя с сильно выраженным локальным эффектом изгиба-кручения зарождаются дислокации, которые уходят в объем материала, обусловливая его деформацию в зоне полосы сброса. Фронт поверхностных сдвигов распространяется дальше вдоль оси нагруженного образца, генерируя новые полосы локализованной деформации как полосы сброса. Систематические экспериментальные исследования данного механизма зарождения деформационных дефектов в складках поверхностного слоя проводятся в настоящее время в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН. Наиболее легко данные эффекты обнаруживаются при больших степенях деформации, когда складчатая структура на поверхности выражена очень сильно. Потоки дефектов в поверхностном слое развиваются на протяжении всей деформации образца. Но при достаточно больших степенях деформации в объеме образца формируется сложная дислокационная структура, которая создает собственные источники дислокаций и затрудняет распространение в объем образца дислокаций, зарождающихся в поверхностном слое. В подобных условиях в поверхностном слое возникает складчатая структура (стационарный гофр поверхности), и зарождение дислокаций в поверхностных складках деформируемого образца легко обнаруживается атомно-силовой или сканирующей туннельной микроскопией (рис. 1.9) [8,23,30-32].



Рис. 1.9. Зарождение дислокаций в поверхностных складках деформируемого образца: потоки поверхностных дефектов, генерирующие цепочки дислокационных ямок; атомно-силовое изображение поверхности разрушенного образца дуралюмина [23] (а); продольные цепочки дислокационных ямок на поверхности плоского образца малоуглеродистой стали СТЗ, обработанной ультразвуком вдоль оси нагружения, растяжение, ε =10%; сканирующая туннельная микроскопия, размер изображения 1.6×1.6 мкм² [8] (б); деформационные дефекты, возникающие в складчатой структуре поверхности плоского образца золота под нагрузкой 350 МПа, время приложения нагрузки t=60 ч, T=293 K; в правом верхнем углу показана топограмма поверхности за время t=2 ч [30] (в)

Поверхностный слой в равновесных кристаллах составляет 1...2 межатомных расстояния. Влияние на него кристаллической подложки очень велико. Поэтому обнаружить в равновесных поверхностных слоях первичные сдвиги недислокационной природы достаточно трудно.

Однако специальной обработкой поверхности твердого тела можно существенно увеличить толщину его специфического поверхностного слоя. Это значительно облегчает обнаружение в нем автономных деформационных процессов, которые существенно влияют на механические характеристики образца в целом [8,32].

Эффект интенсивной пластической деформации поверхностного слоя на мезомасштабном уровне был получен в [8] на основе оригинального подхода. Специальной обработкой поверхности плоских образцов низкоуглеродистой стали (Ст3) был сформирован субмикрокристаллический поверхностный слой толщиной ~ 180 мкм с очень мелкой дислокационной субструктурой: размер ячеек составлял ~ 0.5 мкм при размере зерна ~ 10 мкм.

Деформация поверхностного слоя с такой субструктурой осуществлялась как движением дислокаций (рис. 1.10,*a*), так и движением спаренных мезополос по направлениям τ_{max} (рис. 1.10,*б*). Другими словами, если в объеме образца деформация осуществлялась квазиоднородно только движением дислокаций (микроуровень), то в поверхностном слое на квазиоднородную дислокационную деформацию накладывались анизотропные сдвиги мезоуровня по сопряженным направлениям τ_{max} .



Рис. 1.10. Дислокационная структура в субмикрокристаллическом поверхностном слое плоского образца низкоуглеродистой стали при растяжении (просвечивающая электронная микроскопия) (а-в) и текстурированный по сопряженным направлениям τ_{max} поверхностный рельеф (сканирующая туннельная микроскопия, ×250) (г), 293 К, ε =13 % [8]

Исследование in situ рельефа поверхности образца с помощью сканирующего туннельного микроскопа обнаружило складчатую структуру, текстурированную по сопряженным направлениям τ_{max} (рис. 1.10,*в*). Эта складчатая структура отсутствовала на площадке текучести кривой "напряжение–деформация" и особенно интенсивно развивалась на параболической стадии кривой σ - ε . Максимальная высота экструдированного потока материала составляла 4...6 мкм, средняя ширина Δd каждой полосы была равна ~ 40 мкм. Величина Δd в 4 раза превышает размер зерен поликристалла. Это свидетельствует о мезомасштабном уровне рассматриваемой локализации деформации в поверхностном слое. На противоположной стороне образца (необработанной) возникала слабая складчатая структура, ориентированная вдоль оси растяжения. Подобная продольная складчатая структура на поверхности деформируемого образца наблюдалась во многих исследованиях и хорошо известна в литературе. Однако ее природа до сих пор оставалась неясной.

Принципиально важно, что обе складчатые структуры возникают не только на рабочей части образца, но и на его головках. Это хорошо согласуется с обнаруженным в [19] плавным изменением картины интерференционных полос при переходе от головок образца к его рабочей части (рис. 1.3,*б*).

Рассмотренные выше результаты убедительно свидетельствуют о том, что поверхностные слои нагружаемого образца, имея специфическую кристаллическую структуру и ослабленные силы связи, вовлекаются в пластическое течение ниже предела текучести и на протяжении всего нагружения испытывают более высокие степени деформации, чем средняя деформация объема образца.

1.3. Поверхностные слои как синергетический активатор пластического течения нагруженного твердого тела

В соответствии с синергетическими принципами физической мезомеханики [11,13] для описания пластического течения нагруженного твердого тела необходимо дать ответы на следующие вопросы:

1) Почему нагруженное твердое тело можно рассматривать как активную возбудимую среду?

2) Какова природа концентраторов напряжений на пределе текучести нагруженного материала и как они формируются в ходе пластического течения?

3) Каков механизм развития пластического течения как автоволнового процесса движения фронта реакции в активной возбудимой среде?

Дать однозначный ответ на поставленные вопросы в полном объеме в настоящее время пока нельзя. Однако проведенный выше анализ позволяет высказать достаточно обоснованное представление о поверхностном слое как об активной возбудимой среде, которая играет роль синергетического активатора пластического течения нагруженного твердого тела.

Значительно более низкая сдвиговая устойчивость поверхностного слоя по сравнению с объемом материала и возникновение на головке образца около захвата испытательной машины базового концентратора напряжений приводят к генерации потоков дефектов в поверхностном слое ниже макропредела текучести материала. Эти потоки распространяются по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений τ_{max} , обусловливая опережающее пластическое течение поверхностного слоя и локальные изгибы образца.

Как следствие, уже ниже макропредела текучести возникает несовместность деформации пластически деформированного поверхностного слоя и упруго нагруженной подложки (рис. 1.2,*a*). Согласно [33,34], на их границе возникает квазипериодическое распределение локальных напряжений с чередованием сжимающих и растягивающих напряжений. Для плоской границы раздела "поверхностный слой – основной объем материала" на интерфейсе возникает "шахматное" распределение сжимающих и растягивающих и растягивающих и касательных напряжений. Оно обусловливает распространение в поверхностном слое мезополос локализованного пластического течения, которые оказывают существенное влияние на развитие деформации в объеме материала. Подробно это будет рассмотрено ниже в главе 2.

Анализ особенностей структуры и поведения поверхностного слоя показывает, что он представляет собой типичную активную возбудимую среду:

1. Он является открытой и далекой от равновесия системой.

2. Имеется возможность обмена энергией избыточно деформированного поверхностного слоя и подложки через генерацию дислокаций и их распространение в объеме материала.

3. Квазиравномерно распределенные концентраторы напряжений являются системой распределенных источников, которые обеспечивают автоволновой характер распространения фронта пластического течения вдоль деформируемого образца.

4. Генерируемый базовым концентратором напряжений поток дефектов распространяется в сдвигонеустойчивом поверхностном слое по направлению максимальных касательных напряжений. Это создает в образце изгибающие напряжения, которые активируют распределенные на интерфейсе концентраторы напряжений. Частота такой активации, естественно, будет зависеть от длины испытуемого образца, что проявляется в соответствующей зависимости периода пространственной локализации деформации, обнаруженной в [35]. Данный процесс по своей природе является автокаталитическим и поддерживается непрерывным нагружением образца.

5. Активированные концентраторы напряжений релаксируют генерацией полос сброса, зарождающихся на поверхности и распространяющихся в объеме образца. По аналогии с реакцией Белоусова–Жаботинского [11], данные полосы локализованной деформации являются ингибитором, который должен отводиться в окружающую среду, чтобы обеспечить распространение фронта поверхно-

стных сдвигов вдоль образца. В синергетике данный процесс классифицируется как демпфирующий фактор [36].



Рис. 1.11. Профили нормальной компоненты ε_{yy} деформации интерфейса двух сред при его длине $L_x=10^{-5}$ м и различной толщине: 10^{-8} (a), 10^{-7} (б) и 10^{-6} м (в) [37]

6. Характер сопряжения деформируемого поверхностного слоя с основным объемом материала существенно зависит от соотношения их модулей упругости и толщины поверхностного слоя [37]. На рис. 1.11 показано влияние толщины поверхностного слоя на характер пространственной осцилляции его интерфейса с основным объемом материала [37]. Поскольпространственного кривизна κу гофра на интерфейсе обусловливает возникновение концентраторов напряжений различного масштаба [38], видно, что масштаб концентраторов напряжений непрерывно возрастает с увеличением толщины поверхностного слоя.

Пока толщина поверхностного слоя мала, на интерфейсе возникает большое количество микроконцентраторов напряжений (рис. 1.11,*a*). Они релаксируют генерацией дислокаций, которые по-

верхностным натяжением утапливаются в поверхностный слой, увеличивая его эффективную толщину. Экспериментально такое увеличение толщины поверхностного слоя с повышенной плотностью дислокаций показано в [7] при деформации кремния. На этой стадии деформации пластическое течение осуществляется движением дислокаций на микромасштабном уровне.

При определенных значениях эффективной толщины поверхностного слоя, плотности дислокаций и уровня деформирующих напряжений концентраторы напряжений на интерфейсе достигают мезомасштабного уровня (рис. 1.11,*б*). Они генерируют в объем материала мезополосы локализованной деформации, что вызывает фрагментацию материала на мезомасштабном уровне.

Дальнейшее увеличение эффективной толщины поверхностного слоя в ходе пластической деформации образца завершается формированием на интерфейсе распределения напряжений по схеме рис. 1.11, в. Под действием поверхностного слоя образец испытывает изгиб как целое. При заданной оси нагружения в зоне *А* эпюры напряжений на интерфейсе возникает макроконцентратор напряжений, который формирует шейку и разрушение образца.

Таким образом, в рассматриваемой схеме эволюция масштабных уровней деформации образца контролируется поведением его поверхностного слоя как самостоятельной подсистемы.

7. Распределенные концентраторы напряжений в поверхностном слое могут активироваться step by step, определяя распространение фронта пластического течения вдоль образца как движение бегущего импульса в возбудимой среде. Они могут активироваться стохастически, определяя развитие волн заселения [36]. С этим заключением хорошо согласуются экспериментальные результаты [39], полученные при исследовании влияния скорости нагружения $\dot{\varepsilon}$ при растяжении на характер локализации деформации в монокристаллах сплавов Си–Аl и Си–Мn. По данным [39], при $\dot{\varepsilon} < 2 \cdot 10^{-5}$ м/с деформация осуществлядвижением полосы Людерса, возникающей около захвата. лась При $\dot{\varepsilon} > 2 \cdot 10^{-5}$ м/с по всей длине образца ($l_0 = 110$ мм) нескоррелировано возникали пачки полос скольжения. Таким образом, процессы в поверхностных слоях и связанные с ними закономерности локализации деформации развиваются на различных масштабных уровнях и очень сильно зависят от условий проведения эксперимента, разрешающей способности используемых приборов, характера обработки экспериментальных результатов. Это объясняет кажущуюся противоречивость результатов исследования локализации деформации в различных работах.

Выше проведен феноменологический анализ роли поверхностного слоя как активатора пластического течения нагруженного твердого тела. Естественно, очень важно понять конкретные механизмы зарождения дислокаций в поверхностных слоях, роль внутренних границ раздела в развитии потоков дефектов и формировании внутренних распределенных концентраторов напряжений, закономерности процессов на различных структурных и масштабных уровнях, характер их самосогласования. Эти задачи являются предметом исследований физической мезомеханики в ближайшем будущем.

Однако уже в настоящее время можно утверждать, что традиционная интерпретация кривой "напряжение–деформация" как деформационного упрочнения выше предела текучести (рис. 1.12,*a*) отражает только часть процессов в деформируемом твердом теле. Применяемые при расчете кривой σ - ε силовые модели основываются на концепции развития сдвигов под действием средних приложенных напряжений. Эта концепция является ошибочной.

Базовая модель физической мезомеханики представлена на рис. 1.12, б. Кривая "напряжение–деформация" определяется суперпозицией трех процессов:

упругого нагружения по закону Гука – релаксационных сдвигов, связанных с локальной потерей сдвиговой устойчивости в зонах концентраторов напряжений различного масштаба – деформационного упрочнения, связанного как с взаимодействием деформационных дефектов (физическое деформационное упрочнение), так и со стесненностью поворотных мод структурных элементов различного масштаба, а также локальных эффектов изгиба образца (геометрическое деформационное упрочнение).



Рис. 1.12. Два подхода к описанию кривой "напряжение–деформация": общепринятый подход в методологии силовых моделей (а); подход физической мезомеханики в методологии локальной потери сдвиговой устойчивости на различных структурных уровнях (б)

Развитие потоков дефектов в поверхностном слое ниже предела текучести активирует некоррелированное зарождение отдельных дислокаций. Это определяет развитие процессов микродеформации, релаксацию модуля упругости и отклонение кривой σ - ε от закона Гука ниже макропредела текучести образца. Фактически физического предела текучести твердого тела со свободной (неупрочненной) поверхностью не существует. Об этом говорил еще академик В.Д. Кузнецов: чем выше чувствительность измерительной системы нагружающей машины, тем ниже физический предел текучести материала [40]. В общем случае предел текучести задается определенным допуском деформации, например $\sigma_{0.2}$. В определенных случаях наблюдается резкий предел текучести. Но он связан не с блокировкой дислокаций в объеме материала, а с блокировкой поверхностных потоков дефектов.

По мнению [9], с развитием поверхностных потоков дефектов, активирующих распределенные концентраторы напряжений в поверхностном слое нагруженного материала, связан и скачкообразный характер кривой σ — ε . Напомним в связи с этим, что скачкообразность деформации наблюдается в чистом алюминии при 293 К [21,27], а в чистой меди – при 4.2 К [41]. В обоих металлах блокировка дислокаций отсутствует. Однако данный вопрос пока исследован совершенно недостаточно. Как отмечалось в [11], внутренние границы раздела также представляют собой активную возбудимую среду. Движущиеся по внутренним границам потоки дефектов генерируют внутризеренные сдвиги как полосы сброса (например, плоские скопления дислокаций). Процесс самосогласованно развивается на различных структурных уровнях. Рассмотрим это подробнее ниже.

1.4. Внутренние границы раздела как мезоскопический структурный уровень деформации

В структурно-неоднородных средах к внутренним границам раздела относятся:

- границы зерен в поликристаллах;

– межфазные границы в гетерофазных материалах;

 – границы раздела между поверхностно упрочненным слоем (или покрытием) и подложкой;

 – границы раздела в сварных соединениях между сварным швом, зоной термического влияния и основным металлом;

 – границы раздела между материалом матрицы и армирующими элементами в композиционных материалах;

- границы раздела в многослойных материалах.

В работах [11,42-50] экспериментально и теоретически показано, что при нагружении гетерогенной среды на внутренних границах раздела возникают концентраторы напряжений, которые генерируют в пластичную матрицу деформационные дефекты (рис. 1.13), а в хрупкие (или малопластичные) элементы среды – трещины (рис. 1.14). Возникновение концентраторов напряжений на внутренних границах раздела обусловлено тремя факторами:

- несовместностью упругих деформаций двух смежных сред,



Рис. 1.13. Эстафетное зарождение на границе раздела "зона термического влияния – основной металл" мезополосовой структуры; сварное соединение в низкоуглеродистой стали СТ10; растяжение при 293 K; ε=2 (a); 2.1 (б); 2.3 % (в), ×90 [43]

– возникновением стесненного поворота структурного элемента деформации как целого при развитии внутри его объема пластических сдвигов,

 возникновением на внутренних границах неравноосных структурных элементов потоков дефектов (точечных, зернограничных дислокаций, локальных структурных превращений), обусловливающих специфические механизмы зернограничного проскальзывания, диффузионно-стимулированной ползучести и др.



Рис. 1.14. Зарождение и развитие поперечной трещины на границе раздела "покрытие – подложка" (покрытие снизу); ε =8%; ×65 [11]

Наиболее подробно и систематически изучены закономерности возникновения мезоконцентраторов напряжений на границах раздела "поверхностно упрочненный слой (покрытие) – подложка", в материалах со слоистой внутренней структурой и на границах раздела в сварных соединениях [45-50]. Подобные мезоконцентраторы напряжений резко снижают характеристики прочности и пластичности поверхностно упрочненных материалов и сварных соединений конструкций.

Поэтому разработка мезомеханики внутренних границ раздела представляет не только теоретический, но и большой практический интерес.

Рассмотрим кратко экспериментальные закономерности механического поведения на мезоуровне внутренних границ раздела. На рис. 1.15–1.17 показано влияние интерфейса в композиции "поверхностно упрочненный слой (покрытие) – подложка" на развитие деформации в материале на мезомасштабном уровне. Поведение такого композиционного материала существенно зависит от геометрии границы раздела "покрытие – подложка". На плоской границе раздела, которая характеризуется скачкообразным изменением структуры и свойств сопрягаемых материалов, возникают квазипериодические мезоконцентраторы напряжений, инициирующие развитие в покрытии поперечных трещин, а в подложке – мезополос локализованной деформации, распространяющихся по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений (рис. 1.15). Расстояние между трещинами возрастает с увеличением толщины покрытия.

Самосогласование смежных мезополос обусловливает возникновение под упрочненным поверхностным слоем (покрытием) серии трехгранных призм (рис. 1.15, *в*). Материал призм находится в объемном напряженном состоянии, и

они вдавливаются в объем образца как целое, образуя серию мезоконцентраторов напряжений, квазипериодически распределенных вдоль образца. В деформируемом образце интенсивно развивается пластическое течение на мезомасштабном уровне.



Рис. 1.15. Механизм деформации на мезоуровне плоских образцов хромистой стали, подвергнутых ионному азотированию: а, б - квазипериодическое распределение микротрещин в поверхностно упрочненных слоях, толщина упрочненного слоя 3 (а) и 20 мкм (б); в - мезополосы локализованной деформации на боковой неупрочненной поверхности плоских образцов [51]; ×400

Картина такого пластического течения представлена на рис. 1.16 в виде полей векторов смещений и их поперечных составляющих. Из рис. 1.16, δ видно, что на первой стадии пластической деформации линии равной величины поперечных составляющих (так называемые изотеты) отражают автономное самосогласование концентраторов напряжений на каждом из упрочненных поверхностных слоев образца. При определенной степени деформации возникает самосогласование мезоконцентраторов напряжений, расположенных на противоположных сторонах поверхностно упрочненного образца. Эпюра изотет поперечных составляющих векторов смещений резко меняется: они проходят через все сечение образца (рис. 1.16, ϵ).



Рис. 1.16. Поле векторов смещений (a) и изотеты их поперечных составляющих (б, в) при различных степенях деформации: ε =7.5-8.5 % (б) и 8.5-9.5 % (в) [52]

Возникает локализация пластического течения на макромасштабном уровне как стадия предразрушения образца. Развитие этой макролокализации пластического течения в одном из сечений оказывается наиболее интенсивным, что завершается разрушением образца.

При увеличении толщины покрытия (Δd_n) увеличиваются расстояния между трещинами в поверхностном слое и, как следствие, размеры прилегающих к покрытию трехгранных призм и мощности, связанных с ними мезоконцентраторов напряжений. В ходе нагружения образца самосогласование мезоконцентраторов напряжений, расположенных на противоположных сторонах поверхностно-упрочненного образца, происходит при меньших степенях деформации. В результате пластичность поверхностно упрочненных образцов непрерывно снижается по мере увеличения толщины упрочненного слоя (рис. 1.17). При очень больших толщинах (Δd_n) представленная на рис. 1.16, в картина формируется уже при небольших степенях деформации. Это обусловливает снижение как пластичности, так и сопротивления деформации поверхностно-упрочненного образца (кривая 5 на рис. 1.17). Анализ изотет поперечных составляющих векторов смещений позволяет сформулировать критерий оптимальной толщины поверхностно-упрочненного слоя (покрытия), которая обеспечивает высокие характеристики прочности, износостойкости, надежности и ресурса работы поверхностно упрочненного материала.



Рис. 1.17. Кривые "напряжение – деформация" при растяжении поверхностно упрочненных образцов стали 65Х13 с различной толщиной упрочненного слоя: 0 (1), 20 (2), 45 (3), 65 (4) и 120 мкм (5) [53]

Эксплуатационные характеристики материала с поверхностным упрочнением значительно улучшаются, если граница раздела "покрытие – подложка" имеет зубчатый или игольчатый вид [54]. В этом случае расстояние между смежными зубьями мало и стохастически варьируется на поверхности раздела. В поверхностном упрочненном слое при нагружении образца развивается сетка мелких трещин, которые формируют ячеистую мезоструктуру (рис. 1.18,*в*) [55].



Рис. 1.18. Вид боковой (а, б) и борированной (в) поверхности плоского образца стали 15H3MA: а - оптическое изображение боковой грани исходного образца; ×250; б оптическое изображение боковой грани образца, растяжение, ε =3%; в - изображение борированной поверхности образца малоуглеродистой стали после деформирования растяжением (растровый электронный микроскоп), ε =3%; ×30 [55]

Мелкие трещины заполнены пластичным материалом подложки, который экструдируется в микротрещины при нагружении образца. Такая мезоструктура поверхностного слоя эффективно демпфирует опасные концентраторы напряжений при неоднородном нагружении материала и имеет высокие характеристики прочности и износостойкости. В то же время, в объеме подложки долгое время сохраняется автономное самосогласование мезополос локализованной деформации, генерируемых смежными микротрещинами в каждом поверхностном упрочненном слое (рис. 1.18, б). Подобное поверхностное упрочхарактеризуется очень нение характеристиками высокими прочности и износостойкости.

Мезомеханика развития мезо- и макрополосовых структур в зонах термического влияния около сварных соединений подробно изучена в [50]. Показано, что характер разрушения материалов со сварным соединением полностью определяется величиной и картиной распределения мезо- и макроконцентраторов напряжений на границах "сварной шов – зона термического влияния - основной металл". Ультразвуковая ударная обработка сварных соединений существенно повышает их эксплуатационные характеристики, особенно усталостную прочность. Это связано как с релаксацией опасных концентраторов напряжений в сварном соединении, так и с измельчением структуры поверхностного слоя. При определенных условиях ультразвуковой обработки в поверхностном слое сварного соединения может быть создана наноструктура. Это позволяет поднять усталостную долговечность сварного соединения в 2...3 раза.

Согласно представлениям мезомеханики [13], в каждой точке деформируемого твердого тела в заданный момент времени сдвиг может осуществляться только по одной системе плоскостей скольжения, к которой происходит потеря сдвиговой устойчивости. Одновременное множественное скольжение в одной точке невозможно. Это означало бы потерю сдвиговой устойчивости всего кристалла. Отсюда сдвиговая деформация, будучи анизотропной, всегда сопровождается материальным поворотом внутри структурного элемента деформации (при котором пространственная ориентация кристаллической решетки сохраняется). Это обусловливает возникновение на границах структурных элементов (зернах, их конгломератах, внутризеренных блоках и др.) поворотных моментов со стороны окружающего материала. Структурные элементы начинают двигаться как целое, испытывая трансляцию и кристаллографический поворот.

Особенно интенсивно повороты структурных элементов как целого развиваются в условиях структурной сверхпластичности, и зерна в ходе сверхпластической деформации меняют своих соседей. Однако в условиях обычной деформации повороты структурных элементов оказываются стесненными. Это вызывает возникновение на внутренних границах раздела деформируемого твердого тела концентраторов напряжений различного масштабного уровня. Пример такого мощного мезоконцентратора напряжений в угловой точке неравновесного зерна поликристалла сплава Pb+1.9%Sn при его растяжении приведен на рис. 1.19. Низкая сдвиговая устойчивость сплава Pb+1.9%Sn, близкого к пределу растворимости, и повышенная температура деформации обеспечили генерацию концентратором напряжений в вершине С неравноосного зерна В протяженных некристаллографических мезополос локализованной деформации (белые треки на рис. 1.19). Данный механизм деформации мезомасштабного уровня обусловливает перемещение относительно друг друга больших блоков материала.

Подобные эффекты развиваются на внутренних границах раздела особенно часто при повышенных температурах деформации и ползучести, когда протекает зернограничное проскальзывание, и облегчаются процессы движения зерен как целого. Пример квазипериодического развития локализованной пластической деформации на границе двух зерен поликристалла свинца при ползучести приведен на рис. 1.20. Такая локализованная экструзия материала в приграничных зонах, как правило, сопровождается их фрагментацией на мезомасштабном уровне. Примеры подобной фрагментации приведены ниже в главе 3.

Известно, что зернограничное проскальзывание при деформации поликристаллов наблюдается даже при температуре жидкого гелия. Это означает, что потоки зернограничных дефектов возникают при любых условиях пластического течения. Действительно, они наблюдались экспериментально в [56]. Отсюда следует, что квазипериодические концентраторы напряжений на внутренних границах раздела должны возникать при любых условиях пластической деформации. На микромасштабном уровне они будут генерировать в объем структурного элемента дислокации, на мезоуровне – мезополосы локализованной деформации, на макроуровне – макрополосы и трещины.



T=543 K, *ε*=30 %, ×1000



Рис. 1.19. Некристаллографические ме- Рис. 1.20. Квазипериодический хазополосы локализованной деформации в рактер экструзии материала на граполикристалле сплава Pb+1.9%Sn при нице C_1C_2 двух зерен A и B в поликрирастяжении со скоростью 1.1%/мин; сталле свинца при ползучести (3-я стадия). T=328 K, $\sigma = 4$ МПа, $\times 1000$

На рис. 1.21 представлена очень наглядная картина периодического распределения зон локальной экструзии материала вдоль границы АВ двух смежных зерен 1 и 2 [57]. Поликристаллическая фольга высокочистого алюминия А999 была наклеена на плоский образец технического алюминия А7 и подвергалась знакопеременному изгибу при 293 К. При числе циклов нагружения N~10⁶ наблюдались сильные повороты крупных зерен фольги А999 как целого (рис. 1.21,*a*). Поскольку поворот зерна 1 происходил не в плоскости фольги, он приводил к формированию на границе АВ двух зерен мощных концентраторов напряжений, которые релаксировали периодической экструзией мезообъемов материала фольги в перпендикулярном к плоскости образца направлении (рис. 1.21,б). В мезомеханике подобные экструдированные мезообъемы при повороте зерна 1 как целого классифицируются как поперечные полосы сброса локализованной пластической деформации. Наряду с поперечными полосами сброса в этих зонах возникают продольные полосы сброса. Они проявляются в

виде периодических микротрещин в тонкой хрупкой окисной пленке на ее поверхности (рис. 1.21,*в*).



Рис. 1.21. Двухслойный композит А999/А7. Поворот зерна 1 как целого и возникновение на границе зерен САВ углубленной приграничной зоны с образованием в ней квазипериодических аккомодационных сдвигов поперек плоскости образца (в виде экструзии внутреннего материала (а,б) и в плоскости образца (в виде регулярных микротрещин (в)): $N=2.5\times10^6$ циклов, $\times250$, DIC (а); $N=2.6\times10^6$ циклов, $\times1440$, DIC (б); $N=2.9\times10^6$ циклов, $\times500$, DIC (в) [57]

Из самых общих соображений, синергетическая природа пластического течения позволяет предполагать единые по характеру процессы как в поверхностных слоях твердых тел, так и на всех внутренних границах раздела, включая границы субструктур, возникающих в ходе деформации на различных масштабных уровнях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Панин В.Е. Физическая мезомеханика поверхностных слоев твердых тел // Физ. мезомех. 1999. Т.2. №6. С. 5–23.
- 2. Васильев М.А. Структура и динамика поверхности переходных металлов. Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.
- Zangwill A. Physics of surfaces. Cambridge: Cambridge University Press, 1988. – 536 p.
- Гилман Дж., Джонсон В. Зарождение и рост полос скольжения в кристаллах фтористого лития // Дислокации и механические свойства кристаллов / Пер. с англ. под ред. М.В. Классен-Неклюдовой и В.Л. Инденбома. – М.: Иностр. литер., 1960. – С. 82–116.
- 5. Eshelby J.D. Boundary problems. Amsterdam: North-Holland Publ., 1979. 167 p.
- 6. Орлов Л.Г. Влияние поверхностного натяжения на гетерогенное зарождение дислокаций в кристаллах // ФТТ. 1972. Т.14. №12. С. 3691–3709.

- 7. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. – М.: Наука, 1983. – 280 с.
- 8. Панин А.В., Клименов В.А., Абрамовская Н.Л. и др. Зарождение и развитие потоков дефектов на поверхности деформируемого твердого тела // Физ. мезомех. 2000. Т.З. №1. С. 83–92.
- Панин В.Е. Поверхностные слои нагруженных твердых тел как мезоскопический структурный уровень деформации // Физ. мезомех. 2001. Т.4. №3. С. 5–22.
- Panin V.E. Strain-induced defects in solids at the different scale levels of plastic deformation and the nature of their sources // Materials Science and Engineering A. - 2001. - V.319-321. - P. 197-200.
- Panin V.E. Synergetic principles of physical mesomechanics // Theor. and Appl. Frac. Mech. - 2001. - V.37. - P. 261-298.
- 12. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977. 399 с.
- Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / Под ред. В.Е. Панина. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 1. – 298 с., Т. 2. – 320 с.
- Панин В.Е., Фомин В.М., Титов В.М. Физические принципы мезомеханики поверхностных слоев и внутренних границ раздела в деформируемом твердом теле // Физ. мезомех. – 2003. – Т.6. – №2. – С. 5–14.
- 15. Беленький А.Я. Электронные поверхностные состояния в кристаллах // Усп. физ. наук. – 1981. – Т.134. – Вып. 1. – С. 125–147.
- 16. Безрядин С.Н., Векилов Ю.Х. и др. Электронная структура поверхности металлов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т.46. №7. С. 1230–1234.
- 17. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. и др. Электронная структура и состав поверхности сплавов // Металлофизика. 1982. Т.4. №4. С. 58–63.
- Панин С.В., Нойманн П., Байбулатов Ш.А. Исследование развития деформации на мезоуровне интерметаллического соединения Ni₆₃Al₃₇ при сжатии // Физ. мезомех. – 2000. – Т.З. – №1. – С. 75–82.
- Супрапеди, Тойоока С. Пространственно-временное наблюдение пластической деформации и разрушения методом лазерной спекл-интерферометрии // Физ. мезомех. – 1998. – Т.1. – №1. – С. 55–60.
- Йошида С. Оптико-интерферометрические исследования деформации и разрушения на основе физической мезомеханики // Физ. мезомех. 1999. Т.2. №4. С. 5–12.
- Toyooka S., Widiastuti R., Zang Q., Kato H. Dynamic observation of localized strain pulsation generated in the plastic deformation process by electronic speckle pattern interferometry // Jpn. Appl. Phys. – 2001. – V.40. – P. 873–876.

- Panin A.V., Klimenov V.A., Pochivalov Yu.I. et al. The effect of ultrasonic treatment on mechanical behavior of titanium and steel specimens // Theor. and Appl. Frac. Mech. 2004. V.41. No.1-3. P. 163–172.
- Кузнецов П.В., Панин В.Е. Прямое наблюдение потоков дефектов и субмикронной локализации деформации на поверхности дуралюмина при помощи сканирующего туннельного и атомного силового микроскопов // Физ. мезомех. – 2000. – Т.З. – №2. – С. 91–97.
- Панин А.В., Панин В.Е., Чернов И.П. и др. Влияние состояния поверхности субмикрокристаллического титана и α-железа на их деформацию и механические свойства // Физ. мезомех. – 2001. – Т.4. – №6. – С. 87–94.
- 25. Антипов С.А., Батаронов И.Л., Дрожжин А.И. и др. О ротационной неустойчивости пластически деформируемых растяжением нитевидных кристаллов кремния // Кристаллография. – 1986. – Т.34. – №3. – С. 702–705.
- 26. Деревягина Л.С., Панин В.Е., Стрелкова И.Л. Эволюция деформированного состояния в зоне надреза при растяжении поликристаллов *NiTi* в мартенситном состоянии // Физ. мезомех. 2000. Т.З. №5. С. 83–90.
- Панин В.Е., Дерюгин Е.Е., Шмаудер З. и др. Эффекты локализации деформации в композитах на основе *Al* с включениями *Al₂O₃* // Физ. мезомех. 2001. Т.4. №3. С. 35–47.
- Панин В.Е., Панин С.В. Мезомасштабные уровни пластической деформации поликристаллов алюминия // Изв. вузов. Физика. 1997. №1. С. 31–39.
- 29. Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. Москва: Наука, 1980. 205 с.
- Веттегрень В.И., Светлов В.Н., Рахимов С.Ш. Исследование эволюции субмикродефектов на поверхности нагруженных образцов золота при помощи туннельного профилометра // ФТТ. – 1996. – Т.38. – №2. – С. 590– 594.
- Веттегрень В.И., Рахимов С.Ш., Светлов В.Н. Исследование эволюции рельефа поверхности отожженных образцов *Cu* и *Pd* под нагрузкой // ФТТ. – 1997. – Т.39. – №9. – С. 1560–1563.
- Панин А.В., Клименов В.А., Почивалов Ю.И. и др. Влияние состояния поверхностного слоя на механизм пластического течения и сопротивление деформации малоуглеродистой стали // Физ. мезомех. – 2001. – Т.4. – №4. – С. 85–92.
- Панин В.Е., Панин А.В. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твердом теле // Физ. мезомех. – 2005. – Т.8. – №5. – С. 7–15.
- Панин А.В. Нелинейные волны локализованного пластического течения в наноструктурированных поверхностных слоях твердых тел и тонких пленках // Физ. мезомех. – 2005. – Т.8. – №3. – С. 5–17.

- Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. и др. О новом типе волн пластической деформации в твердых телах // Изв. вузов. Физика. – 2001. – Т.44. – №2. – С. 46–53.
- 36. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. М.: Наука, 1990. 270 с.
- Моисеенко Д.Д., Максимов П.В., Соловьев И.А. Стохастический подход к многоуровневому моделированию возмущений на границах раздела в нагруженном твердом теле // Физ. мезомех. – 2004. – Т.7. – №2. – С. 19–24.
- Киселев В.В., Долгих Д.В. Локальная неустойчивость, долгоживущие возбуждения в слоистой среде и на поверхности цилиндрической оболочки // Физ. мезомех. – 2004. – Т.7. – Спец. вып. – Ч.1. – С. 173–176.
- Цигенбайн А., Плессинг Й., Нойхойзер Й. Исследование мезоуровня деформации при формировании полос Людерса в монокристаллах концентрированных сплавов на основе меди // Физ. мезомех. – 1998. – Т.1. – №2. – С. 5–20.
- 40. Кузнецов В.Д. Физика твердого тела. Т.2. Томск: Красное знамя, 1941. 769 с.
- Блюитт Т., Колтмэн Р., Рэдмэн Дж. Деформация монокристаллов меди при низкой температуре // Дислокации и механические свойства кристаллов / Пер. с англ. под ред. М.В. Классен-Неклюдовой и В.Л. Инденбома. – М.: Изд-во ИЛ, 1960. – С. 125–146.
- 42. Гриняев Ю.В., Панин В.Е. Расчет напряженного состояния в упруго нагруженном поликристалле // Изв. вузов. Физика. – 1978. – №12. – С. 95–101.
- Панин В.Е., Плешанов В.С., Гриняев Ю.В. и др. Формирование периодических мезополосовых структур при растяжении поликристаллов с протяженными границами раздела // ПМТФ. – 1998. – Т.39. – №4. – С. 141–147.
- 44. Cherepanov G.P. On the theory of thermal stresses in a thin bonding layer // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. No. 11. P. 6826–6832.
- Panin S.V. Plastic deformation and fracture caused by coating-substrate mismatch at mesoscale // Theor. Appl. Fracture Mech. - 2001. - V.35. - No.1. -P. 1-8.
- Бондарь М.П., Панин С.В., Коваль А.В. и др. Структурные уровни деформации внутреннеокисленной меди со слоистой внутренней структурой // Физ. мезомех. – 2003. – Т.6. – №2. – С. 77–90.
- Солоненко О.П., Михальченко А.А., Картаев Е.В. и др. Формирование сплэтов диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, при плазменном напылении термобарьеров // Физ. мезомех. – 2003. – Т.6. – №2. – С. 111–126.
- 48. Клименов В.А., Панин С.В., Балохонов Р.Р. и др. Экспериментальное и теоретическое исследование мезоскопической деформации и разрушения при сжатии образцов малоуглеродистой стали с напыленными покрытиями,
оплавленными в условиях мощных ультразвуковых колебаний // Физ. мезомех. – 2003. – Т.6. – №2. – С. 99–110.

- 49. Макаров П.В., Солоненко О.П., Бондарь М.П. и др. Моделирование процессов деформации на мезоуровне в материалах с различными типами градиентных покрытий // Физ. мезомех. – 2002. – Т.3. – №2. – С. 49–63.
- 50. Плешанов В.С., Панин В.Е., Кобзева С.А. Кинетика полосовых мезоскопических структур и разрушение поликристаллов аустенитной хромоникелевой стали с протяженными макроконцентраторами напряжений // Физ. мезомех. – 2002. – Т.5. – №6. – С. 65–71.
- Панин В.Е., Слосман А.И., Колесова Н.А. Закономерности пластической деформации и разрушения на мезоуровне поверхностно-упрочненных образцов при статическом растяжении // Физика металлов и металловедение. – 1996. – Т.82. – №2. – С. 129–136.
- 52. Деревягина Л.С., Панин В.Е., Стрелкова И.Л. Анализ деформаций и напряжений в зоне кругового надреза // Физ. мезомех. 2002. Т.5. №6. С. 57–64.
- 53. Антипина Н.А. Механизмы пластической деформации и разрушения на мезомасштабном уровне поверхностно упрочненной хромистой стали: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск: ИФПМ СО РАН, 1998. – 118 с.
- 54. Сизова О.В., Колубаев А.В., Ковешников В.И. и др. Упрочняющая обработка опор скольжения буровых долот // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1993. – №4. – С. 25–27.
- Панин С.В., Коваль А.В., Почивалов Ю.И. Особенности разрушения образцов малоуглеродистой стали с боридными слоями различной толщины при одноосном статическом растяжении // Физ. мезомех. – 2002. – Т.5. – №4. – С. 85–95.
- 56. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 214 с.
- 57. Панин В.Е., Елсукова Т.Ф., Егорушкин В.Е. и др. Нелинейные волновые эффекты солитонов кривизны в поверхностных слоях поликристаллов высокочистого алюминия при интенсивной пластической деформации. І. Эксперимент // Физ. мезомех. 2007. Т.10. №6. С. 21–32.

Глава 2. "Шахматный эффект" распределения напряжений и деформаций на интерфейсе "поверхностный слой – подложка"

Все среды в природе имеют интерфейсы. Они связаны либо с гетерогенной внутренней структурой, либо являются виртуальной границей раздела "ослабленный поверхностный слой - кристаллическая подложка", либо возникают в среде в результате внешних воздействий. Размеры интерфейсов варьируются в широких пределах: от наноразмеров в клетках биологических объектов до макромасштабов геологических сред. Все виды интерфейсов играют важную функциональную роль в отклике среды на внешнее воздействие [1-15 и др.]. В клеточных биологических структурах они определяют осмотическое давление и контролируют процессы обмена в живых организмах. В твердых телах они существенно влияют на их поведение в полях внешних воздействий. В жидкостях и газах возникают при движении в них фронтов различной природы (динамические воздействия, химические реакции и др.). В особых случаях существенную роль играют границы раздела разнородных сред "твердое тело - жидкость", "твердое тело – газ" и "жидкость – жидкость" и др. Ярким примером последнего является химическая реакция Белоусова-Жаботинского на движущейся границе раздела двух разнородных жидкостей в тонком поверхностном слое раствора [15].

В последние годы функциональная роль интерфейсов активно изучается в физической мезомеханике конструкционных и функциональных материалов, в микро- и наноэлектронике, в геотектонике. Применение приборов, сочетающих высокий уровень разрешения со сканированием больших площадей, вскрыло многоуровневую структуру интерфейсов, которая определяет поведение гетерогенной системы в полях внешних воздействий. Обосновывается принципиально новая концепция, согласно которой любая среда в полях внешних воздействий должна рассматриваться как многоуровневая система. В рамках данного подхода рассмотрение структуры и функциональных свойств интерфейсов в многоуровневых средах является важной проблемой в самых различных областях науки и техники.

2.1. Расчеты распределения напряжений на интерфейсе двух разнородных сред в одномерном приближении

Как уже отмечалось выше в главе 1, все дефекты в нагруженном твердом теле не могут зарождаться в равновесном кристалле под действием средних приложенных напряжений. Любой пластический сдвиг связан с локальным структурным превращением в исходном кристалле, которое может происходить только в зонах концентраторов напряжений различного масштаба. Они, прежде всего, возникают на интерфейсе "ослабленный поверхностный слой – подложка" и всех внутренних границах раздела. Это определяет огромный интерес к вопросу о распределении напряжений на всех типах интерфейсов в деформируемом твердом теле.

Расчеты распределения напряжений на интерфейсе двух разнородных сред в одномерном приближении проведены в [4-6] на базе континуальной механики. В работе [4] рассмотрена задача для плоской границы раздела двух разориентированных зерен I и II в конгломерате четырех зерен нагруженного поликристалла, рис. 2.1. Учитывалось различие их модулей упругости, которое обусловливало различие на интерфейсе упругих деформаций смежных зерен. Это различие в схеме "свободных" зерен представлено на рис. 2.1,*а* величиной Δl . Жесткость связи смежных зерен в поликристалле обусловливает одинаковую длину их границы раздела, рис. 2.1,*б*. Поэтому приграничный слой зерна I более упруго деформирован, чем сопряженный с ним слой зерна II. Несовместность упругих деформаций зерен I и II на их общей границе приводит к возникновению нормальных σ_y и тангенциальных τ_{xy} локальных напряжений:

$$\sigma_{y}\Big|_{y=0} = -\frac{\sqrt{\mu_{1}(1+x_{2})+\mu_{2}(1+x_{1})}}{2\pi\sqrt{a^{2}-x^{2}}} \times \left\{P\cos\left[\beta\ln\frac{a+x}{a-x}\right] - T\sin\left[\beta\ln\frac{a+x}{a-x}\right]\right\}, (2.1.1)$$

$$\tau_{xy}\Big|_{y=0} = +\frac{\sqrt{\mu_{1}(1+x_{2})+\mu_{2}(1+x_{1})}}{2\pi\sqrt{a^{2}-x^{2}}} \times \left\{P\sin\left[\beta\ln\frac{a+x}{a-x}\right] - T\cos\left[\beta\ln\frac{a+x}{a-x}\right]\right\}. (2.1.2)$$

Здесь Р и Т – соответственно средние нормальные и тангенциальные напряжения в конгломерате нагруженных зерен.

Осцилляция локальных напряжений определяется выражением:

$$\left(\frac{x+a}{x-a}\right)^{i\beta},\tag{2.1.3}$$

где *х* – координата точки границы раздела, а изменение амплитуды напряжений определяется выражением:

$$1/\sqrt{x^2 - a^2}$$
, (2.1.4)

которое своим появлением обязано условию неподвижности граничных точек $x=\pm a$ в стыках нескольких зерен.

Осцилляция локальных напряжений является следствием неодинаковости смещений различных точек границы раздела, обусловленной несовместностью деформации в приграничных слоях сопряженных зерен. Реальный характер осцилляций локальных напряжений на границе радела двух упругонагруженных сред сильно зависит от граничных условий в точках $x=\pm a$. Для абсолютно неподвижных точек $x=\pm a$ напряжение $\tau_{ik} \rightarrow \infty$. В действительности, все точки на границе раздела имеют определенные смещения. Поэтому в точках $x=\pm a$ напряжения конечны. Малая подвижность точек $x=\pm a$ в стыках трех зерен в нагруженном поликристалле обусловливает очень высокую концентрацию локальных напряжений в этих точках, что в литературе хорошо известно. По мере удаления от точек тройных стыков вдоль границы раздела -a < x < +a амплитуда осцилляций локальных напряжений уменьшается, как это показано на рис. 2.1, δ .



Рис. 2.1. Схема деформаций и напряжений в нагруженном поликристалле [4]: деформация "свободных" зерен (а); локальные напряжения на границе раздела зерен I и II в "жестком" поликристалле (б)

Качественно подобная схема распределения локальных напряжений на границе раздела возникает и в случае сопряжения "захват – головка образца". При нагружении часть головки образца, зажатая в захвате, остается в точках $x=\pm a$ неподвижной. Свободная часть головки испытывает при этом упругую деформацию. На границе раздела должна возникать осцилляция локальных напряжений по схеме 2.1, *б*. Аналогичное распределение локальных напряжений имеет место при сжатии, ковке, прокатке, когда размер деформируемого образца меньше размера недеформируемой плиты пресса (молота, валков).

Хотя модель [4] рассчитана только для области упругого нагружения, она качественно сохраняется и в области пластической деформации. Во-первых, релаксация осциллирующих концентраторов напряжений на границе "захват – образец" компенсируется непрерывным нагружением образца. Во-вторых, определяющая роль максимальных касательных напряжений в развитии пластического течения на мезо- и макроуровнях обусловливает сильно выраженную неоднородность потоков дефектов как в поверхностном слое [17], так и в объеме образца [18,19]. Этот фактор в условиях заданной ориентации оси нагружаемого образца всегда будет поддерживать различие упругих деформаций на границе раздела "захват – образец". Поэтому захват как базовый концентратор напряжений должен генерировать потоки дефектов структуры в образце на всем протяжении его пластической деформации.

В работе [6] рассмотрена задача для случая приложения внешней нагрузки по схеме "пуансон – деформируемый материал" (рис. 2.2), который характеризуется другим граничным условием $\sigma|_{x=\pm a} = 0$. Такая схема реализуется при всех видах локального нагружения, когда размер деформируемого образца больше размера пуансона. Тогда на границе раздела также возникает осцилляция нормальных σ и касательных τ напряжений. Но амплитуда осцилляций сохраняется постоянной вдоль всей границы раздела -a < x < +a.

Подобная задача рассмотрена в [6] с целью расчета термических напряжений на границе раздела "пуансон – подложка" в отсутствие внешней нагрузки. Решения получены в виде:

$$\sigma = \frac{2\sigma_s}{\sqrt{3}}\sin\frac{x+l_x}{t\sqrt{2}}, \quad \tau = \frac{\sigma_s}{\sqrt{6}}\cos\frac{x+l_x}{t\sqrt{2}}, \quad (2.1.5)$$

где σ_s – предел текучести приграничного слоя (подложки или пуансона) при простом растяжении или сжатии; t – толщина приграничного слоя, испытывающего пластическую деформацию на границе раздела "пуансон – подложка". Параметр l_x определяется выражением:

$$2l_x = \sqrt{2} \left(\frac{\pi}{2} + n\pi\right) t, \qquad (2.1.6)$$

где n=0,1,2,3,.... В предельном случае n=0 имеем $2l_x = \pi \sqrt{2}$. Отсюда видно, что если $2l_x = \sqrt{2} \left(\frac{\pi}{2} + n\pi\right) t$, то пластическая деформация приграничного слоя невозможна. В общем случае выполнения условия (2.1.6) как нормальные σ , так и касательные τ напряжения являются периодическими функциями х в пределах приграничного слоя между пуансоном и подложкой. Это означает, что они образуют стационарную пространственную волну длиной $\lambda=2\pi t\sqrt{2}$, в которой периодически чередуются зоны растяжения и сжатия. Максимальные значения нормальных и касательных напряжений обусловят появление на мезоуровне периодических полос локализованного пластического течения.



Рис. 2.2. Схема сопряжения "пуансон-граничный слой-подложка" (поперечное сечение) [6]

Возникновение квазипериодических концентраторов напряжений на границе раздела двух нагруженных сред проявлялось во многих экспериментах. - При сжатии образцов малоуглеродистой стали 12Х1МФ, в которой дислокации блокированы атомами углерода, деформация осуществляется квазипериодическими мезополосами, которые зарождаются на границе раздела "образец – плита пресса" (рис. 2.3) [20].



Рис. 2.3. Мезополосы локализованной деформации на поверхности плоского образца малоуглеродистой стали 12Х1МФ, сжатие при 293 К, ε =0.2%, ×100 [20]

- При растяжении плоских образцов малоуглеродистой стали Ст3, у которых поверхностный слой имеет субмикрокристаллическую структуру, в поверхностном слое распространяется система квазипериодических мезополос локализованной деформации в сопряженных направлениях τ_{max} (рис. 1.10 в гл.1). Эти мезополосы зарождаются на границе раздела "захват – образец", где возникают квазипериодические концентраторы напряжений.

- При растяжении плоских поверхностно упрочненных образцов в поверхностном слое, сопряженном с более мягкой подложкой, возникает система параллельных квазипериодических микротрещин (рис. 1.15,*a*,*б* в гл. 1), каждая из которых генерирует в подложке две сопряженные мезополосы локализованной деформации (рис. 1.15,*в*).

Выше приведены экспериментальные доказательства определяющей роли концентраторов напряжений в зарождении сдвигов на мезо- и макромасштабном уровнях. На микромасштабном уровне исследовать механизм зарождения дислокаций в объеме образца пока не представляется возможным. Однако зарождение дислокаций на концентраторах напряжений на поверхности деформируемого образца отмечалось в ряде работ [21-23]. Так в [21] описано зарождение дислокаций в местах концентрации напряжений на поверхности нитевидных кристаллов кремния при их одноосном растяжении или кручении. Подобный эффект наблюдался в [22] при ползучести нитевидных кристаллов германия. Применение сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии очень высокого разрешения в [23] позволило обнаружить зарождение дислокаций в поверхностном слое нагруженного образца дуралюмина, связанное с микроконцентраторами напряжений.

Более подробный анализ механизма зарождения дислокаций в поверхностных слоях нагруженного твердого тела приведен ниже в главе 3. Он убедительно свидетельствует о зарождении дислокаций на микроконцентраторах напряжений в локальных зонах гидростатического растяжения.

2.2. Двухмерное приближение. "Шахматный мезоэффект" интерфейса

В работе [14] было высказано концептуально важное положение, что распространение одномерного приближения теории [6] на двухмерный интерфейс приводит к "шахматному" распределению растягивающих и сжимающих нормальных напряжений на границе раздела разнородных сред, рис. 2.4. Касательные напряжения также имеют "шахматное" распределение, но смещенное в пространстве на $\pi/2$.



Рис. 2.4. Картины неупругой деформации поверхностного слоя при различных степенях одноосного растяжения образца [24]

Это заключение представляется принципиально важным для обоснования функциональной роли всех типов интерфейсов в разнородных средах. Модуляция растягивающих и сжимающих нормальных напряжений на интерфейсе двух сред создает на нем чередование зон гидростатического растяжения и сжатия

независимо от агрегатного состояния среды (твердое тело – жидкость – газ). Но в зонах гидростатического растяжения могут происходить локальные структурные превращения, которые обеспечивают зарождение всех типов деформационных дефектов в нагруженном твердом теле. Это является термодинамической основой решения проблемы о поведении твердых тел в различных полях внешних воздействий (механических, тепловых, электромагнитных, радиационных и др.).

В работе [7] рассмотрена двухмерная задача о динамике поведения пластины, нагружаемой между двумя полупространствами с меньшими модулями упругости. Средняя пластина испытывает волнообразные искривления, которые сравнимы с ее толщиной. Волнообразные возмущения описаны в рамках теории конечных деформаций Мурнагана [16], в которой используются выражения для нелинейно-упругой энергии, содержащие все совместные с симметрией среды инварианты тензора деформации. Поскольку исходные уравнения теории конечных деформаций сложны для анализа, в [7] предложен специальный вариант теории возмущений, с помощью которого исходная система уравнений с контролируемой точностью по малым параметрам, характеризующим геометрическую физическую нелинейность среды, редуцирована к упрощенной нелинейной модели. Упрощенная модель корректно учитывает основные взаимодействия и допускает точные решения, описывающие волновые изгибы среднего слоя среды. Это позволяет феноменологические постоянные теории Мурнагана объединить в небольшое число параметров, которые становятся эффективными модулями среды.

Нелинейные уравнения [7] позволили выявить солитонные возбуждения на фоне кноидальной волны изгибов поверхности оболочки, бегущей вдоль оболочки. Пространственно-локализованные нелинейно-упругие изгибы поверхности оболочки классифицированы в [7] как "солитоны гофрировки", которые возникают с некоторой критической величины нагрузки.

Другой подход к описанию "солитонов гофрировки" в нелинейно-упругой теории Мурнагана предложен в [8], где использован метод возбудимых клеточных автоматов. Рассмотрен модифицированный поверхностный слой, имеющий кластерную атомную структуру. При его сопряжении с подложкой также возникают волнообразные возмущения, описанные в [4-6]. Пространственнолокализованные "солитоны гофрировки" в рамках нелинейной упругости описаны в [8] путем использования неравновесной термодинамики Гиббса. Структура поверхностного слоя представлена в виде нанокластеров различных структурных конфигураций.

Сопряжение модифицированного поверхностного слоя и подложки в нагруженном твердом теле вызывает два типа возмущений: наноконфигурационные возмущения атомной структуры на границе сопряжения двух разнородных сред типа атомных кластеров различных конфигураций и синусоидальное поле растягивающих и сжимающих упругих напряжений в поверхностном слое вследствие неравенства модулей упругости поверхностного слоя и подложки.

Самоорганизация наноконфигурационных возмущений на интерфейсе "модифицированный поверхностный слой – подложка" в синусоидальном упругом поле изменения растягивающих и сжимающих нормальных напряжений в поверхностном слое обусловливает возникновение "шахматного" распределения напряжений и неупругих деформаций в поверхностном слое, предсказанного ранее в [14].

На рис. 2.4 представлена эволюция "шахматной" самоорганизации атомных нанокластеров на интерфейсе "модулированный поверхностный слой – подложка" в трехмерном упругом поле поверхностного слоя при последовательном увеличении степени деформации образца в интервале 0.01...0.5%. Темные области на рис. 2.4 соответствуют зонам сжимающих нормальных напряжений, светлые – зонам растягивающих нормальных напряжений. Как и предполагалось в [14], для удовлетворения условия совместности деформации на интерфейсе двух разнородных сред с разными модулями упругости распределение растягивающих и сжимающих нормальных напряжений и связанных с ними деформаций имеет вид "шахматной доски".

Теоретические исследования [8] подтвердили, что при одноосном растяжении образца с модифицированным поверхностным слоем, в котором наблюдается "шахматное" распределение растягивающих и сжимающих нормальных напряжений, возникают неупругие деформации в виде двойных спиралей, где возможно протекание локальных структурно-фазовых превращений.

В работе [24] показано, что локальные зоны растягивающих нормальных напряжений в поверхностном слое одновременно являются источником мезополос локализованной неупругой деформации в объеме материала, если последний находится в неравновесном состоянии. Мезополосы зарождаются в поверхностном слое и распространяются в объеме материала по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений τ_{max} (рис. 2.5). Этот результат концептуально важен. Во-первых, он позволяет объяснить термодинамическую природу зарождения дефектов на поверхности. Эффект зарождения деформационных дефектов на поверхности хорошо известен в литературе [9], однако до сих пор данный эффект не имел термодинамического обоснования. Во-вторых, из рис. 2.5 вытекает, что в зависимости от масштаба "шахматного" распределения напряжений и деформаций в поверхностном слое он может генерировать самые различные деформационные дефекты: точечные, краудионы, дислокации, дисклинации, мезо- и макрополосы деформации. Наконец, рис. 2.5 позволяет понять сам факт локализации пластического течения на различных масштабных уровнях: пластический сдвиг может зарождаться только в локальных зонах растягивающих нормальных напряжений, где возможно формирование критического мезообъема неравновесных состояний, необходимого для протекания локального структурно-фазового перехода.



Рис. 2.5. Генерация в объем неравновесного материала мезополос неупругой деформации, зародившихся в поверхностном слое в зонах растягивающих нормальных напряжений [24]

Задача о зарождении пластического сдвига на любых внутренних границах раздела принципиально подобна зарождению сдвига на поверхности [1,5,13]. На рис. 2.6 приведен пример квазипериодического зарождения мезополос локализованной деформации на границе раздела "зона термического влияния – основной металл" в сварном соединении малоуглеродистой стали Ст10 при растяжении [1]. На рис. 2.7. показан квазипериодический фронт локализованного пластического течения в зоне границы раздела Рb-Bi при прохождении через нее ударной волны [11].



Рис. 2.6. Полосовая структура в области основного металла стали 10, *ε*=3%, ×40



 $P_S=20 \Gamma \Pi a$

Рис. 2.7. Возникновение квазипериодического фронта пластических сдвигов при прохождении ударной волны через границу раздела двухслойной среды Pb-Bi; давление в ударной волне 20 ГПа [11]

Для экспериментального выявления "шахматного" распределения деформации на границе раздела "поверхностный слой – подложка" в [25,26] проведены структурные исследования для двух типов нагружения: одноосного сжатия и знакопеременного изгиба. Активное нагружение сжатием проведено на сплаве циркония Э125 состава Zr+2.5%Nb. Цирконий имеет полиморфное а↔β превращение, что обусловливает низкую сдвиговую устойчивость его поверхностных слоев. Сплав Zr+2.5%Nb близок к пределу растворимости, и в нем легко достигаются предпереходные явления. Наконец, для дополнительного снижения сдвиговой устойчивости данного сплава и увеличения толщины поверхностного слоя проводилась ультразвуковая ударная обработка, которая создает градиентную наноструктуру поверхностного слоя с постепенным ее переходом к поликристаллической структуре подложки. Образцы в виде параллелепипеда 4×2×0.7 мм³ с обработанным ультразвуком боковыми поверхностями подвергали сжатию при 293 К. Деформационный профиль наноструктурированных поверхностных слоев после сжатия образца до є=5% представлен на рис. 2.8. Лазерная профилометрия четко выявила клеточную структуру наноструктурированного поверхностного слоя. Важно подчеркнуть, что в деформируемом поверхностном слое нет ступенек кристаллографического скольжения, характерных для деформации равновесных поликристаллов. Весь наноструктурированный поверхностный слой в ходе деформации сжатием приобретает двухуровневую клеточную структуру. Линейный размер крупных клеток ~80 мкм при размере зерен ~5...6 мкм. Профиль крупной клеточной структуры характеризуется непрерывным изменением сильно выраженной кривизны поверхности при переходе от клеток экструдированного материала к клеткам интрудированного материала. Формирование такой кривизны на интерфейсе с кристаллической подложкой невозможно. Поэтому на рис. 2.8 видна также мелкая клеточная структура с линейным размером клеток ~5...6 мкм, что совпадает с размером зерен подложки. Это свидетельствует об аккомодационной природе мелкой клеточной структуры. Она отражает нелинейный эффект формирования тонкой кривизны на волновом

профиле крупной клеточной структуры в наноструктурированном поверхностном слое. Глубина интрузии материала в темных клетках на рис. 2.8,*a*,*б* достигает 0.5 мкм (рис. 2.8,*b*).



Рис. 2.8. Деформационный рельеф боковых наноструктурированных граней образцов сплава Zr+2.5%Nb, сжатие, $\varepsilon=5\%$, лазерная профилометрия (a,б); профилограмма поперечного сечения поверхностного слоя (в)

Качественно подобная картина формирования клеточной структуры наводороженного поверхностного слоя технического титана ВТ1-0 при его знакопеременном изгибе получена в [26]. Титан имеет полиморфное превращение и характеризуется очень низкой сдвиговой устойчивостью (его энергия дефекта упаковки составляет всего 10⁻² Дж/м²). Высокое химическое сродство с водородом позволяет реализовать в наводороженном поверхностном слое титана очень низкую сдвиговую устойчивость. Отметим в связи с этим теоретическую работу [27], где показано, что в присутствии водорода наблюдается легкое структурное перестроение нанокластеров титана с α- и β-атомными конфигурациями.

При знакопеременном изгибе пластическую деформацию испытывает только поверхностный слой образца. Его сопряжение с упругодеформированной подложкой должно формировать "шахматную" структуру деформации сдвигонеустойчивого поверхностного слоя. Это действительно подтвердили эксперименты [26] (рис. 2.9).

На рис. 2.9,*а* показана клеточная структура поверхностного слоя в крупной интрудированной зоне, в которой глубина интрузии близка к толщине наводороженного поверхностного слоя. Другими словами, представленная на рис. 2.9,*а* клеточная структура характеризует "шахматную" структуру интерфейса "наво-

дороженный поверхностный слой–подложка". Линейный размер клеток на рис. 2.9,*а* составляет ~7 мкм, что соответствует размеру зерен поликристалла. Это означает, что мелкая клеточная структура на интерфейсе формируется взаимными смещениями зерен, границы которых обогащены водородом.

На рис. 2.9,6 показан выход на поверхность внутренней границы раздела двух крупных зерен тонкого наводороженного поверхностного слоя титана. Хорошо видна клеточная структура внутренней границы раздела. Линейный размер клеток составляет ~3 мкм, что в 2 раза меньше размера зерен подложки. Это связано с сильно размытой границей раздела "наводороженный поверхностный слой – подложка", что ослабляет влияние зеренной структуры подложки на формирование клеточной структуры в тонком наводороженном поверхностном слое образца титана.



Рис. 2.9. "Шахматная" мезосубструктура, формирующаяся в поверхностном слое наводороженного титана; знакопеременный изгиб, $N=12.4 \times 10^6$ циклов

Представленные на рис. 2.4-2.9 результаты теоретического и экспериментального исследования структуры интерфейсов убедительно свидетельствуют о "шахматном" характере распределения напряжений на границе раздела разнородных сред.

2.3. Автоволновой процесс массопереноса на интерфейсе разнородных сред в условиях внешних воздействий

"Шахматное" распределение нормальных и касательных напряжений на интерфейсе разнородных сред должно проявиться в характере массопереноса в гетерогенной среде в условиях внешних воздействий. Для экспериментального выявления данного эффекта целесообразно в качестве одной из сопрягаемых сред выбрать материал с максимальной сдвиговой неустойчивостью и небольшой толщины. Это обеспечит минимальную дисперсию потоков массопереноса, определяемых "шахматным" распределением напряжений на интерфейсе. Наиболее полно данное условие выполняется в напыленных тонких пленках. Их состояние характеризуется сильной термодинамической неравновесностью. При термическом и механическом воздействии механизм массопереноса в тонких пленках должен испытывать влияние "шахматного" распределения напряжений на их интерфейсе с подложкой, что показано в [14].

Пластическое течение при растяжении тонкой пленки титана, напыленной на полимерную подложку, показано на рис. 2.10,*а*. Массоперенос неравновесной тонкой пленки происходит путем распространения вдоль оси нагружения мезополос локализованной деформации в виде двойных спиралей. При образовании в деформируемой пленке поперечных трещин двойные спирали мезополос не разрушаются, а только растягиваются подобно пружинам (рис. 2.10,*б*).





Рис. 2.10. Поверхность пленок *Ti*, растяжение, *ε*=5%, атомно-силовая микроскопия

Наиболее вероятный механизм некристаллографического пластического течения неравновесной тонкой пленки титана связан со структурным перестроением атомных нанокластеров различных конфигураций в полях градиентов напряжений. Механизм такого взаимного перестроения α- и β- нанокластеров титана рассмотрен в [27] с учетом изменения электронных орбиталей межатомных связей в кластере. В структурно-неравновесной среде напыленной тонкой пленки нанокластерный механизм пластического течения является более предпочтительным по сравнению с дислокационным, для которого требуется трансляционная инвариантность равновесной кристаллической решетки.

В наноструктурированных поверхностных слоях металлических поликристаллов пластическое течение при растяжении также происходит механизмом распространения мезополос локализованного пластического течения [14]. При небольших степенях деформации они распространяются по всей ширине образца вдоль сопряженных направлений максимальных касательных напряжений τ_{max} (рис. 2.11,*a*). По мере увеличения степени деформации система сопряженных мезополос распадается на пары (рис. 2.11,*b*) и при ε >30% наблюдаются четко выраженные двойные спирали переплетающихся мезополос (рис. 2.11,z). В наноструктурированных поверхностных слоях образцов высокопрочных сталей двойные спирали мезополос локализованной пластической деформации возникают с самого начала пластического нагружения. При этом спаренные спирали могут также накладываться друг на друга, а не только переплетаться друг с другом. Как видно из рис. 2.11, δ , мезополосы состоят из отдельных ламелей, испытывающих сдвиг как целое относительно друг друга. В свою очередь, сдвиг каждой ламели происходит путем взаимного смещения более мелких поперечных ламелей, то есть развивается как многоуровневый процесс [14].



Рис. 2.11. Развитие мезополос экструдированного материала в поверхностных слоях образца стали СТЗ, подвергнутого растяжению при 293 К после ультразвуковой обработки и последующего отжига при T=1103 К; $\varepsilon=13$ (a), 28 (в), 32% (г); ×250, сканирующая туннельная микроскопия. Ламельная структура мезополос (б), сканирующая электронная микроскопия, ×650

Принципиально важно, что ламельная структура экструдированных мезополос наблюдается не только на рабочей части образца, но и на его головках, которые в объеме деформируются только упруго. Это свидетельствует о качественной аналогии локализованного пластического течения тонких пленок титана, напыленных на полимерную подложку, и наноструктурированных поверхностных слоев обычных образцов поликристаллического титана. Отсюда следует, что в основе всех результатов, представленных на рис. 2.10, 2.11, лежит "шахматное" распределение напряжений на интерфейсе "наноструктурированный поверхностный слой – подложка".

2.4. Модели нелинейного автоволнового массопереноса в условиях "шахматного" распределения напряжений на интерфейсе

На рис. 2.12 приведены в двухмерном представлении три возможные схемы распространения мезополос локализованного пластического течения в условиях "шахматного" распределения нормальных напряжений на интерфейсе. В основе этих схем лежит концепция [10], согласно которой любой пластический сдвиг связан с локальным структурным превращением в твердом теле. Поэтому он не может развиваться в локальных зонах сжимающих нормальных напряжений, которые вызывают только упругую деформацию твердого тела.



Рис. 2.12. Три принципиально возможные схемы стационарного гофрирования поверхностного слоя деформируемого твердого тела при структуре интерфейса в виде "шахматной доски"

Согласно [10,28], локальное структурное превращение в деформируемом кристалле возможно только в зонах, где в условиях гидростатического растяжения возникают конфигурационные атом-вакансионные возбуждения, введенные в [29,30]. Последние осуществляют локальные структурные превращения и в полях градиентов касательных напряжений фрагменты новой структуры выталкиваются в основной кристалл в виде деформационных дефектов. Именно возможность локального структурного превращения только в зонах гидростатического растяжения обусловливает локализацию пластического течения в любых условиях нагружения твердого тела. В соответствии с этой концепцией мезополосы могут распространяться только в светлых клетках на рис. 2.12, которые испытывают растягивающие нормальные напряжения и с учетом подложки формируют зоны гидростатического растяжения.

Учитывая заданные граничные условия (неизменность оси и плоскости деформируемого образца), в поверхностных слоях материалов с различной сдвиговой устойчивостью могут развиваться: одна система мезополос (рис. 2.12, a), что сопровождается периодическим образованием полос сброса [3], две системы сопряженных мезополос (представленные на рис. 2.11, а и 2.12, б), спаренные зигзагообразные мезополосы (в трехмерном пространстве они формируют двойные спирали (рис. 2.11, в, г и 2.12, в)). Спаренность возникающих в поверхностном слое зигзагообразных мезополос связана с эффектами поперечного изгиба оси образца в его плоскости и смещений материала в мезополосе перпендикулярно плоскости образца. Поскольку ось образца и плоскость его основного объема должны оставаться неизменными (таковы граничные условия при растяжении плоского образца), одиночная мезополоса не может распространяться в заданных граничных условиях. Первичный сдвиг в направлении максимальных касательных напряжений вызывает локальный изгиб оси образца, а экструзия материала в мезополосе перпендикулярно его плоскости должна нарушать условия сплошности на интерфейсе "мезополоса в поверхностном слое подложка". Заданные граничные условия выполняются, если первичная мезополоса спаривается с сопряженной мезополосой, которая генерируется со сдвигом фазы. Сопряженные зигзаги спаренных мезополос сохраняют заданное направление оси образца. А взаимное переплетение сопряженных мезополос сохраняет заданную плоскость образца без нарушения сплошности на интерфейсе "поверхностный слой – подложка".

На рис. 2.13 показаны результаты трехмерного моделирования неупругой деформации поверхностного слоя при растяжении и фрагмент деформации при сжатии в условиях "шахматного" распределения напряжений на интерфейсе. В полном соответствии с экспериментом трехмерное моделирование подтвердило развитие неупругой деформации в поверхностном слое по схеме двойной спирали. Как и предполагалось, неупругая деформация развивается только в зонах интерфейса, которые испытывают растягивающие нормальные напряжения и создают условия гидростатического растяжения.



Рис. 2.13. Развитие мезополос локализованного пластического течения в наноструктурированном поверхностном слое в виде двойной спирали при растяжении (а) и сжатии (б)

Представленный на рис. 2.13,6 фрагмент спирали в большом масштабе наглядно иллюстрирует значительное развитие неупругой деформации поверхностного слоя в направлении, перпендикулярном плоскости образца. Поскольку плоскость образца в среднем должна оставаться неизменной, две сопряженные спирали должны переплетаться.

Анализ показывает, что обе спирали имеют один знак и смещены друг относительно друга по своей фазе. Их развитие формирует закручивающий момент, приложенный со стороны поверхностного слоя ко всему образцу. Напомним в связи с этим, что растяжение нитевидных кристаллов всегда сопровождается эффектом их закручивания [22]. Этот эффект ранее не имел объяснения.

Описанные выше закономерности локализованного пластического течения в условиях "шахматного" распределения растягивающих и сжимающих нормальных напряжений имеют автоволновую природу. Согласно [31], нелинейные автоволны могут распространяться в системах, которые являются открытыми и далекими от равновесия. Напыленные тонкие пленки и наноструктурированные поверхностные слои этому условию удовлетворяют. Открытость системы обеспечивается обменом энергии между нагружающим устройством и образцом. Распространение нелинейной автоволны предполагает два типа взаимодействия: демпфирующее и автокаталитическое. Поскольку любой пластический сдвиг зарождается в зоне концентратора напряжений и распространяется как релаксационный процесс, фактор демпфирования присутствует всегда. Распространение мезополосы локализованного пластического течения вдоль направления τ_{max} создает изгибающий момент на заданную ось образца. Как следствие, на боковой поверхности образца формируется новый концентратор напряжений, который останавливает сдвиг в первоначальном направлении τ_{max} . Данный фактор является автокаталитическим. Далее новый концентратор напряжений релаксирует сдвигом в сопряженном направлении τ_{max} и нелинейный автоволновой процесс распространяется вдоль рабочей части образца.

Зоны клеток на интерфейсе, испытывающие сжимающие нормальные напряжения, обеспечивают отсутствие диссипации энергии мезополосы локализованной деформации в окружающий образец. Другими словами, "шахматная структура" интерфейса обусловливает эффект каналирования в распространении мезополос в неравновесном поверхностном слое. В относительно мягких образцах малоуглеродистой стали при небольших степенях деформации две системы сопряженных мезополос в поверхностном слое могут распространяться через всю ширину образца без нарушения заданных граничных условий. По мере деформационного упрочнения образца его жесткость возрастает и величина поперечного смещения в полосе локализованной деформации сокращается. При больших степенях деформации малолегированной стали и с самого начала деформации высоколегированной стали сопряженные мезополосы в наноструктурированном поверхностном слое распространяются в виде двойных спиралей.

2.5. Эффекты скейлинга в структурно-фазовой самоорганизации на интерфейсе "напыленная тонкая пленка – подложка"

Эффект "шахматной доски" на интерфейсе двух разнородных сред представляет особый научно-практический интерес для понимания роли интерфейса в системе "напыленная тонкая пленка – подложка".

Во-первых, при сопряжении тонкой пленки с подложкой формируется резко выраженный интерфейс, на котором следует ожидать геометрически правильного "шахматного" распределения напряжений и деформаций. За толщину интерфейса при теоретическом анализе может быть принята толщина напыленной пленки, что позволяет сравнивать результаты экспериментальных исследований с моделями физической мезомеханики гетерогенных сред [4-8].

Во-вторых, напыленная тонкая пленка является сильно неравновесной системой. Это связано как с сильно развитой ее поверхностью при малом объеме, так и с несовместностью кристаллических решеток на интерфейсе сопрягаемых сред. Как следствие, неравновесная тонкая пленка в исходном состоянии должна иметь кластерную структуру, которая будет испытывать структурно-фазовые переходы в полях внешних воздействий любой природы (тепловых, механических, электромагнитных, радиационных и др.) Естественно, что "шахматное" распределение напряжений и деформаций на интерфейсе должно оказывать существенное влияние на развитие структурно-фазовых превращений в неравновесной тонкой пленке.

Рассматриваемые вопросы особенно актуальны для многих практических приложений (наноматериалы и нанотехнологии, многослойные материалы для электроники, нанесение наноструктурных защитных и упрочняющих покрытий, катализ, функциональная роль интерфейсов в биологических объектах и др.).

Систематическое экспериментальное исследование процессов структурнофазовой самоорганизации в напыленных тонких пленках в рамках многоуровневого подхода физической мезомеханики материалов проведено в работе [32]. Рассмотрим основные результаты этой работы.

2.5.1 Осаждение и рост тонких металлических и полупроводниковых пленок

Наиболее наглядно роль напряженно-деформированного состояния на границе раздела "пленка - подложка" проявляется в процессе самоорганизации квантовых точек Ge на подложке Si. Первоначально, при нанесении первых двух монослоев (ML) пленка Ge растет послойно. Однако после нанесения четырех монослоев резко увеличиваются напряжения несоответствия между кристаллическими решетками пленки и подложки, обусловливая нарушение критерия смачивания. Критерий смачивания в эпитаксиальных системах записывается как $\sigma_2 + \gamma_{12} < \sigma_l$, то есть сумма энергий поверхности эпитаксиального слоя (σ_2) и границы раздела "слой - подложка" (γ_{12}) должна быть меньше поверхностной энергии подложки (σ_1). В случае системы Ge/Si типичная поверхностная энергия подложки Si составляет $\sigma_l \approx 1 \text{ Дж/M}^2$ и энергия границы раздела, свободной от дислокаций, пренебрежимо мала. Поэтому при эпитаксии Ge с толщиной, не превышающей 2...3 монослоя, пленка Ge растет послойно. При превышении некоторой критической толщины осажденного слоя начинают зарождаться дислокации несоответствия и энергия границы раздела, достигая $\gamma_{12} \approx 1 \text{ Дж/M}^2$. Чтобы релаксировать возникающие упругие напряжения, адатомы перераспределяются, создавая трехмерные образования, так как максимальное напряжение в островке Ge почти в два раза меньше, чем в его плоской пленке (рис. 2.14,*a*).



Рис. 2.14. Изображения квантовых точек Ge (a) и слоев GeSi (б) на подложке Si. Размер изображения 4x4 (a) и 2x2 мкм² (б). Атомно-силовая микроскопия

Распределение внутренних напряжений на границе раздела "пленка – подложка" оказывает влияние и на морфологию поверхности сплошных полупроводниковых пленок. Так, при выращивании методом молекулярно-лучевой эпитаксии пленок твердого раствора GeSi на кремниевой подложке на поверхности пленки наблюдаются периодические складчатые структуры, формирующиеся в двух взаимно-перпендикулярных направлениях (рис. 2.14,*б*).

В случае роста тонких металлических пленок наблюдается формирование аналогичных периодических мезоструктур, обусловленных шахматным распределением напряжений и деформаций на интерфейсе "пленка – подложка". Как видно из рис. 2.15, развитие мезосубструктуры происходит на двух различных масштабных уровнях. Во-первых, на поверхности подложки формируются квазирегулярные агломераты зерен субмикронного размера, выявляющие места, где рост пленки более предпочтителен (рис. 2.15,*a*). Во-вторых, имеет место образование складчатой мезоструктуры микронного размера (рис. 2.15,*б*).



Рис. 2.15. Изображения и профилограммы поверхности пленки Си на подложке Ті, полученные при различных увеличениях. Толщина пленки Си составляет 500 нм. Атомно-силовая микроскопия

Убедительным доказательством зависимости механизма роста пленок от напряженно-деформированного состояния на границе раздела "пленка – подложка" является характер роста наноструктурного покрытия TiAlN в условиях магнетронного распыления, ассистированного пучками газовых ионов. Полученное с помощью атомно-силовой микроскопии изображение поверхности исходных (без ионной бомбардировки) покрытий TiAlN (рис. 2.16,*a*) показывает, что они имеют столбчатую структуру. Поперечный размер столбцов находится в пределах 100...500 нм. Бомбардировка ионным пучком приводит к изменению морфологии покрытий так, что покрытие приобретает глобулярную структуру (рис. 2.16,*б*). Средний размер зерен уменьшается до 30...50 нм. С помощью рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что покрытия TiAlN содержат основную фазу Ti_{1-x}Al_xN с ГЦКрешеткой и небольшое количество AlN с гексагональной решеткой.

Средние размеры зерен основной фазы в покрытиях TiAlN, определенные методом просвечивающей электронной микроскопии (темнопольная методика), близки к величинам, наблюдаемым с помощью атомно-силового микроскопа. Зерна основной фазы в исходных покрытиях TiAlN имеют преимущественную кристаллографическую ориентировку (200), в покрытиях, полученных в условиях ионной бомбардировки, – (111).

Механическое воздействие высокоэнергетическим пучком газовых ионов текстурирует нанозерна покрытия в плотноупакованном направлении [111] и кратно измельчает размеры наноструктуры. При предварительном наноструктурировании поверхностного слоя подложек перед нанесением покрытия путем

бомбардировки тяжелыми ионами металлов (Сг) структура покрытия измельчается вплоть до среднего размера зерна 10...20 нм (рис. 2.16,*в*).



Рис. 2.16. Морфология поверхности покрытий на основе TiAlN, напыленных магнетронным методом: без ионной обработки (а), в условиях послойной бомбардировки пучком ионов (б), при нанесении на наноструктурированную ионным пучком подложку (в). Атомно-силовая микроскопия

Под действием потока бомбардирующих металлических ионов поверхностный слой подложки нагревается до температуры 650...700°С. При этом в поверхностном слое подложки значительно увеличивается плотность дислокаций до 6×10^{10} см⁻² и повышается уровень локальных внутренних упругих напряжений. В результате происходит сильная фрагментация зерен поверхностного слоя на глубину до 1 мкм, которые разбиваются на блоки размером 50...200 нм с углами разориентировки до $10^{\circ}...15^{\circ}$. При последующем напылении покрытия TiAlN на наноструктурированную подложку в условиях бомбардировки газовыми ионами формируется еще более фрагментированная наноструктура с размером зерна 10...20 нм.

2.5.2. Деградация тонких пленок при термическом отжиге

"Шахматный" характер формирования мезоструктуры на поверхности пленки, как следствие специфического напряженно-деформированного состояния на интерфейсе с подложкой, наглядно проявляется при термическом отжиге тонких пленок. Основными факторами, обусловливающими изменение рельефа тонких пленок при повышенной температуре, являются увеличение диффузионной подвижности атомов пленки и релаксация внутренних напряжений, развивающихся за счет различия коэффициентов термического расширения (КТР) пленки и подложки.

На рис. 2.17 представлены АСМ-изображения поверхности пленок Ag до и после термического отжига. Исходная поверхность пленок характеризуется мелкозернистым рельефом со средним латеральным размером зерен ~100 нм (рис. 2.17,*a*). С ростом температуры средний размер зерна увеличивается по экспоненциальному закону и при $T=200^{\circ}$ С достигает 500 нм (рис. 2.17,*б*). Исследования внутренней микроструктуры пленок Ag показали, что в исходной пленке наблюдается преимущественная ориентация зерен в направлении (111). После отжига происходит некоторое изменение отношения интенсивностей отражений, свидетельствующее об уменьшении степени текстуры.

Различие КТР материалов пленки и подложки обусловливает возникновение в пленке биаксиальных напряжений вследствие необходимости совместности деформации пленки и подложки в процессе термического воздействия. Поскольку КТР металлических пленок существенно превышает КТР кремниевой подложки, то во время нагревания в металлических пленках развиваются сильные сжимающие напряжения.

Используя значения модулей Юнга исследованных пленок, определенные методом наноиндентирования, можно оценить уровень возникающих в них внутренних напряжений. Так, поскольку модуль Юнга пленок Си составляет $E\approx120$ ГПа (биаксиальный модуль $M\approx181$ ГПа) и разница в коэффициентах термического расширения меди и кремния $\Delta\alpha_{Si-Cu}\approx-13,4\times10^{-6\circ}C^{-1}$, то $M_{Cu}\Delta\alpha_{Si-Cu}=-2,4$ МПа/°С. Таким образом, сжимающие напряжения в пленках Си могут достигать 420 МПа при температуре 200°С и свыше 1 ГПа при 500°С. Напряжения, развивающиеся в пленках Аg и Pd, имеют близкие значения.

В результате, уже при температуре 200...300°С термические напряжения превышают предел текучести исследованных пленок и обусловливают их пластическую деформацию в условиях шахматного распределения сжимающих и растягивающих нормальных и касательных напряжений на границе раздела "пленка – подложка". Релаксация напряжений происходит посредством массопереноса из областей растяжения в области сжатия. На поверхности пленки формируется складчатый рельеф (рис. 2.17,*в*), выявляющий области, в которых сжимающие напряжения достигают максимума.

Расстояние между соседними складками зависит от толщины пленки. При увеличении толщины пленок Си от 500 до 900 нм период складчатости возрастает от 40 нм до 3 мкм (рис. 2.18). Температура, при которой начинается формирование складчатых мезоструктур, определяется температурой напыления пленок.



Рис. 2.17. Изображения и профилограммы поверхности тонких пленок Ag do (a) и после термического отжига в течение 1 ч при 200 °С (б, в). Атомносиловая микроскопия



200 (б), 450 (а) и 500 $^{\circ}$ С (в). Толщина пленок 500 (а) и 900 нм (б, в). Атомно-силовая микроскопия

Так, в пленках Сu, нанесенных при комнатной температуре, гофрирование поверхности происходит уже при 200°С, а в пленках Cu, напыленных при температуре 200°С, оно наблюдается только при 450°С.

Рост зерен в поликристаллических материалах можно описать выражением:

$$d^{n} - d_{0}^{n} = k(T)\tau, \qquad (2.5.1)$$

где d – средний размер зерна, d_0 - исходный размер зерна, n –экспоненциальный множитель роста зерна, k – коэффициент роста зерна, T – температура, τ - время. Температурная зависимость коэффициента роста зерна описывается законом Аррениуса:

$$k(T) \propto e^{-Q/k_b T}, \qquad (2.5.2)$$

где Q - энергия активации механизма массопереноса, k_b – постоянная Больцмана. С помощью выражения (2.5.1) были рассчитаны величины k(T) для пленок Ag в интервале температур 100...260 °C. Результаты оценок представлены на рис. 2.19 в виде зависимости ln k от T^{-1} . Величина энергии активации, оцененная по углу наклона прямой, усредненная с помощью метода наименьших квадратов, составляет 0.40 эВ. Эта величина оказывается значительно меньше энергии активации диффузии атомов Ag по границам зерен (0.95 эВ) и близка к величине Q, соответствующей началу агломерации в тонких пленках Ag (0.32 эВ), которая контролируется поверхностной диффузией [33].



Рис. 2.19. Температурная зависимость логарифма коэффициента роста зерна пленок Ag (a) и Cu (б)

Периодические складчатые структуры, выявляющие "шахматное" распределение напряжений и деформаций, формируются на поверхности пленок даже в случае кратковременного термического отжига (10 мин), при котором не происходит существенного роста размера зерен (рис. 2.20,*a*). При дальнейшем увеличении температуры отжига периодичность складчатых структур нарушается вследствие агломерации зерен в местах пересечения складок и формирования отдельных островков на поверхности пленки (рис. 2.20,*б*).



Рис. 2.20. Изображения пленок Pd после отжига в течение 10 минут при температуре 400 (a) и 600 $^{\circ}$ (б)

Аналогичные вычисления были проведены и для пленок Си на кремниевой подложке. Энергия активации роста зерен в пленках Си, рассчитанная из зависимости ln k от T^1 (рис. 2.19,6), составляет 0.45 эВ, что хорошо согласуется со значениями Q для поверхностной диффузии в пленках Си [34]³.

Наиболее убедительное доказательство "шахматного" распределения сжимающих и растягивающих нормальных напряжений на интерфейсе "тонкая пленка-подложка" получено при термоциклировании наноструктурного покрытия SiAlN на медной подложке (рис. 2.21). При термоциклировании такого





Рис. 2.21. Оптические изображения покрытия SiAlN (темный цвет) на медной подложке (светлый цвет) при термоциклировании (поверхностный слой подложки наноструктурирован пучком ионов Cu) после 34 (a) и 55 циклов (б)

³ Фактически в основе "поверхностной диффузии" лежит массоперенос в "шахматном" распределении напряжений на интерфейсе.

образца от 1000°С с охлаждением в воде при 20°С после 34 циклов в покрытии возникает прямоугольная сетка трещин с периодом ~0.5 мм (рис. 2.21,*a*). После 55 циклов под действием нормальных растягивающих напряжений отдельные клеточки покрытия отслаиваются, образуя прямоугольную "шахматную" мезоструктуру (рис. 2.21, δ). Представленный на рис. 2.21 эффект "шахматной доски" связан с различием коэффициентов термического расширения тонкой пленки (SiAlN) и медной подложки.

2.5.3. Пластическая деформация металлических пленок при одноосном растяжении

При одноосном растяжении необходимость совместности деформаций пленки и подложки, имеющих различные модули упругости, также приводит к возникновению сильных напряжений на границе раздела "пленка – подложка". Так как пленка жестко связана с подложкой, то при нагружении вплоть до начала разрушения они должны испытывать одинаковую степень деформации. Из этого условия следует, что упругие напряжения в пленке σ_f связаны с напряжения в пленке в пленке σ_f связаны с напряжения в пленке в пленк

$$\sigma_{\rm f} = \frac{1 - v_{\rm s}^2}{1 - v_{\rm f}^2} \frac{E_{\rm f}}{E_{\rm s}} \sigma_{\rm s}, \qquad (2.5.3)$$

где $E_{\rm f}$ и $E_{\rm s}$, $v_{\rm f}$ и $v_{\rm s}$ – модули Юнга и коэффициенты Пуассона материалов пленки и подложки соответственно. Для того, чтобы исключить влияние деформационного рельефа подложки на формирование мезосубструктур на поверхности металлических пленок, растяжение проводили в области деформаций, где полипропиленовая подложка нагружается упруго, а в пленке уже начинается пластическая деформация ($\varepsilon \le 1.8$ %). Модули Юнга пленок Си и Ті (~120 ГПа) на два порядка превышают модуль Юнга полипропилена (1.2 ГПа). Поэтому, если в полипропиленовой подложке внутренние напряжения при степени деформации $\varepsilon = 1\%$ составляют 12 МПа, то из выражения (2.5.3) следует, что в пленке они должны превышать 1 ГПа. Таким образом, внутренние напряжения, возникающие уже при степени деформации менее 1%, превышают предел текучести пленок, вызывая их пластическое течение.

Вследствие малого размера зерна и высокой плотности сильно неравновесных границ зерен дислокационная пластичность в наноструктурных пленках ограничена. В результате, деформация развивается на мезомасштабном уровне в условиях "шахматного" распределения напряжений на границе раздела "пленка – подложка". В отличие от процессов нагревания или охлаждения, при одноосном растяжении значительно возрастает роль максимальных касательных напряжений, которые определяют направления сдвигов в деформируемой пленке. Поскольку пластическая деформация может протекать только в областях растягивающих нормальных напряжений [4-6], при растяжении тонких пленок развиваются мезополосы локализованной деформации, декорирующие "шахматную" структуру интерфейса.

В мягких пленках Си развиваются мезополосы по двум сопряженным направлениям τ_{max} (рис. 2.22). Полосы не имеют четко выраженного фронта распространения и появляются как волны заселения одновременно на всей поверхности образца. При увеличении толщины пленок от 100 до 900 нм расстояние между соседними мезополосами возрастает от 3 до 6.5 мкм.





Рис. 2.22. Изображение пленок Си толщиной 100 (а) и 900 нм (б); растяжение, ε=1.8%. Атомно-силовая микроскопия

Разрушение тонких пленок Си происходит за счет развития множественных продольных и поперечных трещин с формированием двухуровневой клеточной субструктуры. На первом этапе поверхность покрывается сеткой коротких трещин, расстояние между которыми составляет 5...10 мкм (рис. 2.23,*a*). При последующем нагружении трещины распространяются через весь образец, причем размер клеток увеличивается до ~50 мкм (рис. 2.23,*б*).



Рис. 2.23. Характер растрескивания пленок Си толщиной 900 нм; растяжение, $\varepsilon = 1$ (a) и 1.8% (б)

В более прочных пленках Ті мезополосы локализованной деформации периодически изменяют траекторию сдвигов вдоль сопряженных направлений τ_{max} по схеме двойной спирали (рис. 2.24,*a*). Расстояние между мезополосами в двойной спирали составляет 60 мкм.



Рис. 2.24. Изображение мезополос (a) и характер растрескивания (б) пленок Ті; растяжение, $\varepsilon = 1.8\%$

2.5.4. Деградация тонких пленок при испытаниях на знакопеременный изгиб

При испытаниях тонких пленок на подложке на знакопеременный изгиб также имеет место структурная самоорганизация на мезомасштабном уровне, обусловленная периодическим распределением напряжений на границе раздела "пленка – подложка". Даже в случае близких значений модулей Юнга пленки и подложки (в работе исследовали композиции Ti/Cu, Ti/Ti, Cu/Cu и Cu/Ti) при знакопеременном изгибе они испытывают различную степень деформации.

Необходимость совместности деформации на границе раздела "пленка – подложка" обусловливает пространственную осцилляцию нормальных и касательных напряжений. В результате на поверхности пленок формируются клеточные мезоструктуры, которые выявляют области, где нормальные напряжения достигают максимума (рис. 2.25). Расстояние между соседними складками зависит от количества циклов знакопеременного изгиба. Так, в случае пленок Ті на подложке Си расстояние между складками, формирующими клеточную структуру, уменьшается от ~50 мкм (после 210 тыс. циклов) до ~25 мкм (после 350 тыс. циклов).

Развитие пластической деформации пленок Ті носит самоподобный характер: внутри более крупных клеток выявляется все более мелкая складчатая структура (рис. 2.26). Это подтверждает многоуровневый механизм деградации тонких наноструктурных пленок на подложке при усталостном нагружении.



Рис. 2.25. Изображения и профилограммы пленок Ті после 210 (а) и 350 тысяч циклов (б) знакопеременного изгиба. Атомно-силовая микроскопия



Рис. 2.26. Изображения и профилограммы пленок Ті после 260 тысяч циклов знакопеременного изгиба. Атомно-силовая микроскопия

2.5.5. Эффекты скейлинга на интерфейсе

Рассмотренные выше результаты свидетельствуют о существовании на интерфейсе "тонкая пленка – подложка" двух областей масштабов структурной самоорганизации при сопряжении двух разнородных сред. Оказывается, что эта структурная самоорганизация обнаруживает структурно-фазовый скейлинг, предсказываемый физической мезомеханикой. На рис. 2.27 все полученные результаты представлены в координатах "толщина пленки – размеры ее структурных элементов". Согласно теориям [10,12], эти зависимости должны быть линейными. Как видно из рис. 2.27, очень широкий спектр размеров отдельных структурных элементов в тонких пленках различных материалов и для всех видов их последующей обработки описывается двумя линейными зависимостями от толщины пленки. Каждая из прямых соответствует вполне определенному типу структурных элементов, самоорганизация которых происходит на одном из двух масштабных уровней.



Рис. 2.27. Скейлинговый характер зависимостей структурных элементов напыленных тонких пленок от их толщины: ■ - знакопеременный изгиб пленок Ті на Си –подложке; ▲ - слои Ge на Si (211) (pocm); ▲ - слои твердого раствора GeSi (pocm); △ - пленки Си на Ті-подложке (pocm); ★ - растяжение пленок Ті; ☆ - растяжение пленки Си; ○ - термический отжиг Си; ● - термический отжиг Ag; ⊗ - термический отжиг Pd; × - термоциклирование SiAlN на медной подложке

Прямая 1 на рис. 2.27 описывает островковые структуры на низком масштабном уровне. Размеры островков варьируют от 10 нанометров до нескольких микрометров в зависимости от толщины пленки и ее состояния. Первоначально, при напылении формируется стохастическое распределение наноостровков. Затем происходит их укрупнение и пространственное упорядочение (см. рис. 2.15).

Характерной особенностью отдельных крупных островков является сохранение в них более мелких наноструктурных элементов. То есть укрупнение островков в ходе напыления происходит по механизму их агломерации при сохранении окружающего фона наноостровков. Подобный результат был получен в [35,36] при моделировании методом молекулярной динамики образования атомных кластеров различной структуры при конденсации наночастиц никеля из газовой фазы. При последующем нагревании среды происходило укрупнение атомных кластеров путем их агломерации с сохранением кристаллической структуры исходных кластеров. И только при очень высоких температурах нагрева конгломераты кластеров приходили в равновесное состояние, при котором формировалась ГЦК решетка никеля. Пример агломерации кластеров с сохранением их исходной кристаллической структуры по данным моделирования [35] представлен на рис. 2.28.



Рис. 2.28. Агломерация кластеров различной структуры при конденсации наночастиц никеля из газовой фазы; черные и серые атомы формируют соответственно локальную ГЦК и ГПУ кристаллическую структуру, белые шары представляют разупорядоченную прослойку. Моделирование методом молекулярной динамики [35]

Наноструктурирование подложки и послойная обработка напыленной тонкой пленки ионными пучками позволяют сформировать нанокластеры размером ~20 нм, см. рис. 2.16. Сложная композиция представленного на рис. 2.16 покрытия TiAlN обеспечила сохранение в наноостровковой структуре покрытия периодического чередования двух фаз: Ti_{1-x}Al_xN с ГЦК решеткой и AlN с ГПУ решеткой. Это свидетельствует, с одной стороны, об очень высокой стабильности наностолбчатой структуры покрытия. С другой стороны, следует подчеркнуть сильно выраженную текстуру наностолбчатой структуры фазы TiAlN, когда нормально к подложке формируется неплотноупакованная кристаллографическая ориентировка (200). Последнее позволяет предположить о формировании столбчатых нанокластеров фазы TiAlN на базе клеток интерфейса с растягивающими нормальными напряжениями, а фазы AlN с плотноупакованной ГПУ решеткой – на базе клеток со сжимающими нормальными напряжениями. Другими словами, "шахматная" структура интерфейса может играть важную функциональную роль в самоорганизации островковой структуры в тонких пленках. Это,

по мнению авторов [32], и лежит в основе структурно-фазового скейлинга при формировании островковых структур в тонких пленках, что определило единую прямую 1 на рис. 2.27 для разных сочетаний напыляемых материалов и подложек, при варьировании условий напыления и последующей обработки покрытий.

На основании анализа исследованных в работе островковых структур и результатов теоретического моделирования [35,36] авторы [32] считают возможным классифицировать островковые структуры в тонких пленках как кластерные системы. Они отражают несовместность кристаллических структур сопрягаемых на интерфейсе двух разнородных сред. Их структура должна быть переходной между структурами сопрягаемых сред. Очевидно, по этой причине энтропийный фактор обусловливает возникновение на интерфейсе кластеров различных конфигураций, как это наблюдается и в тонких поверхностных слоях обычных кристаллов [37]. В рамках такой интерпретации понятно, что укрупнение островковой структуры есть не процесс собирательной рекристаллизации, а агломерация исходной кластерной структуры. Поверхностная энергия при этом снижается, а роль фактора конфигурационной энтропии сохраняется высокой. Это качественно изменяет описание поведения островковых структур в отличие от их традиционного представления как ультрамелкой зеренной структуры поликристаллов. Данный вопрос принципиально важен для многих прикладных аспектов и требует в будущем дополнительного обоснования. Моделированию процессов самоорганизации кластеров различных атомных конфигураций на интерфейсе двух разнородных сред посвящены работы [8,25,38] на основе метода стохастических возбудимых клеточных автоматов.

Вторая область структурно-фазового скейлинга в тонких пленках, представленная на рис. 2.27 прямой 2, связана с формированием клеточных структур в масштабах десятков микрометров. Это уже эффект континуальной механики сопряжения двух разнородных сред, имеющих разные модули упругости или коэффициенты термического расширения [4-8]. Связь кривой 2 с эффектом "шахматного" распределения нормальных и касательных напряжений на интерфейсе двух разнородных сред не вызывает сомнений.

Клетки "шахматного" распределения растягивающих и сжимающих нормальных напряжений определяют соответствующую клеточную структуру распределения материала в напыляемой тонкой пленке: материал из клеток сжимающих нормальных напряжений вытесняется в клетки растягивающих нормальных напряжений. Массоперенос происходит в поле касательных напряжений, которые тоже имеют "шахматное" распределение на интерфейсе, но сдвинуты в пространстве по фазе на $\pi/2$.

Формирование в тонких пленках клеточных структур происходит уже в процессе напыления. Этому особенно способствует низкая сдвиговая устойчи-

вость подложки, как, например, у титана на рис. 2.15⁴. В этом случае клетки получаются и крупные, и с высокими стенками. Если подложка имеет высокую сдвиговую устойчивость, то клетки в пленке возникают только при отжиге, (см. рис. 2.17, 2.18).

При циклическом изгибе, когда пластически деформируется только тонкая пленка, а массивная подложка только квазиупруго, клеточная структура формируется крупной и хорошо выраженной. Если и пленка, и подложка являются пластичными металлами, то формируется иерархически организованная многоуровневая клеточная структура, как это представлено на рис. 2.25, 2.26. Это еще раз свидетельствует о том, что клеточная структура на интерфейсах разнородных сред является масштабным инвариантом.

При активном растяжении тонких пленок их пластическое течение развивается по механизму распространения мезополос локализованной деформации по сопряженным направлениям τ_{max} , рис. 2.22. Для высокопрочных тонких пленок, подобно титану на рис. 2.25,*а* изгиб оси образца ограничивает распространение мезополос в поперечном направлении, и они распространяются зигзагообразно в виде двойных спиралей. В основе формирования клеточных структур на рис. 2.22, 2.24 лежит массоперенос материала вдоль клеток интерфейса с растягивающими нормальными напряжениями под действием внешних касательных напряжений. Естественно, что в ходе формирования хорошо выраженных клеточных структур материал пленки испытывает структурно-фазовые превращения. Как свидетельствует кривая 2 на рис. 2.27, эти процессы развиваются масштабно инвариантно.

Обнаружение структурно-фазового скейлинга на интерфейсе двух разнородных сред свидетельствует, прежде всего, об общности многоуровневой проблемы масштабной инвариантности деформационных субструктур, широко обсуждаемой в литературе [39-48]. В основе этой общности лежит центральная концепция физической мезомеханики о рассмотрении деформируемого твердого тела как многоуровневой системы, в которой пластическое течение развивается как самосогласованная потеря сдвиговой устойчивости на всех масштабных уровнях: нано-, микро-, мезо- и макро. В связи с этим напомним, что еще в 1992 году в [39] был сформулирован закон структурных уровней деформации твердых тел в виде соотношения:

$$\sum_{i=1}^{N} \operatorname{rot} J_{i} = 0, \qquad (2.5.4)$$

где J_i - поток дефектов на *i*-м структурном уровне. Выражение (2.5.4) есть условие совместности деформации по схеме "сдвиг+поворот" во всей иерархии мас-

⁴ Энергия дефекта упаковки титана аномально низка и составляет всего 10 мДж/м². Это связано с очень близкой электронной конфигурацией атомных кластеров титана α - и β - конфигураций. В то же время, уровень сил связи в титане очень высок.

штабов нагруженного твердого тела. Более подробный анализ данного вопроса в [40] привел к заключению, что в многоуровневой модели деформируемого твердого тела разориентированная субструктура является масштабным инвариантом. Было показано, что упругая энергия, накапливающаяся в деформируемом твердом теле, пропорциональна числу структурных уровней деформации и может многократно превосходить ее оценку по измеренным макронапряжениям.

В последнее десятилетие в литературе появилась серия экспериментальных работ, подтверждающих масштабную инвариантность деформационных субструктур [41-48]. В большинстве из них основное внимание уделяется масштабной инвариантности угловой разориентации субграниц в подсистеме деформационных дефектов. Наряду с этим, эффекты скейлинга проявляют и многие нормированные по наиболее вероятному размеру функции распределения размеров элементов зеренной и субзеренной структуры, различные механические свойства, параметры релаксационных процессов в деформируемых металлах и сплавах. Наконец, эффекты скейлинга наблюдали в [47] и в ходе фазовых превращений на поверхности.

По мнению авторов [32], в основе всех закономерностей масштабной инвариантности в деформируемом твердом теле лежит базовый механизм пластической деформации на всех структурных уровнях среды по схеме "сдвиг + поворот" [39,40]. Согласно синергетическим принципам физической мезомеханики [1,2], элементарным актом пластической деформации следует считать не сдвиг (как чисто трансляционную моду), а "сдвиг+поворот" всего структурного элемента мезообъема, в пределах которого происходит сдвиг. Создаваемый на внешней границе мезообъема поворотный момент вовлекает в самосогласованные повороты всю иерархию структурных уровней среды. Как следствие, на всех структурных уровнях среды возникают разориентированные деформационные субструктуры, подчиняющиеся принципу масштабной инвариантности.

Согласно [39,40], процессы совместной пластической деформации на разных структурных уровнях среды связаны с условием сохранения ротора суммарного потока дефектов в системе. При совместной пластической деформации полную дисторсию du_i/dx_i можно считать равной:

$$\beta_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{N} \beta_{ij}^{(\alpha)} , \qquad (2.5.5)$$

где $\beta_{ij}^{(\alpha)}$ - дисторсия на α -м структурном уровне. Учитывая, что производная по времени $\dot{\beta}_{ij}^{(\alpha)}$ есть тензор плотности потока дислокаций α -го структурного уровня $J_{ij}^{(\alpha)}$ [49], можно записать:

$$\frac{\partial \dot{u}_j}{\partial x_i} = \sum_{\alpha=1}^N \dot{\beta}_{ij}^{(\alpha)} = \sum_{\alpha=1}^N J_{ij}^{(\alpha)} . \qquad (2.5.6)$$

Ротор от обеих частей равенства (2.5.6) (с учетом тождественного равенства нулю ротора градиента) приводит к выражению (2.5.4).

В рамках выполнимости соотношений (2.5.4-2.5.6) интерфейсы играют важную функциональную роль в самосогласовании поворотных мод пластического течения во всей иерархии масштабов структурных уровней деформации. Поэтому природа масштабной инвариантности структуры и механического поведения любой среды в полях внешних воздействий, прежде всего, связана со всеми видами интерфейсов в рассматриваемой среде.

В связи с этим, традиционный учет роли интерфейса в деформируемом твердом теле только через его сопротивление сдвигу требует радикального пересмотра. В рамках функциональной роли интерфейса следует учитывать следующие его структурно-фазовые параметры:

1. наличие атомных кластеров различных конфигураций, учитывающих различие кристаллических структур сопрягаемых сред;

2. возникновение "шахматного" распределения напряжений и деформаций, учитывающих различие модулей упругости и коэффициентов термического расширения сопрягаемых сред;

3. структурно-фазовая самоорганизация элементов структуры интерфейса на различных масштабных уровнях в полях внешних воздействий.

Только учет перечисленных выше структурно-фазовых параметров на интерфейсах разнородных сред позволит понять и корректно описать их поведение в полях внешних воздействий самой различной природы: механических, тепловых, радиационных и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2-х т. / Под ред. В.Е. Панина. Новосибирск: Наука, 1995. 297 с. и 320 с.
- 2. Панин В.Е. Синергетические принципы физической мезомеханики // Физ. мезомех. 2000. Т.3. №6. С. 5-36.
- Панин В.Е., Гриняев Ю.В. Физическая мезомеханика новая парадигма на стыке физики и механики деформируемого твердого тела // Физ. мезомех. – 2003. – Т.6. – №4. – С. 9-36.
- 4. Гриняев Ю.В., Панин В.Е. Расчет напряженного состояния в упруго нагруженном поликристалле // Изв. Вузов. Физика. 1978. №12. С. 95-101.
- 5. Панин В.Е., Плешанов В.С., Гриняев Ю.В., Кобзева С.А. Формирование периодических мезополосовых структур при растяжении поликристаллов с протяженными границами раздела // ПМТФ. – 1998. – Т.39. – №4. – С. 141-147.
- 6. Cherepanov G.P. On the theory of thermal stresses in a thin bonding layer // J. Appl. Phis. 1995. V.78. P. 6826-6832.
- Киселев В.В., Долгих Д.В. Локальная неустойчивость, долгоживущие возбуждения в слоистой среде и на поверхности цилиндрической оболочки // Физ. мезомех. – 2004. – Т.7. – Спец. вып. – Ч. 1.– С. 173-176.
- Панин В.Е., Моисеенко Д.Д., Максимов П.В., Панин А.В. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. III. Неупругий предвестник зарождения пластического сдвига // Физ. мезомех. – 2006. – Т.9. – №5. – С. 5-15.
- 9. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. – М.: Наука, 1983. – 280 с.
- Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. І. Физические основы многоуровневого подхода // Физ. мезомех. – 2006. – Т.9. – №3. – С. 9-22.
- Михайлов А.Л. Гидродинамические неустойчивости в средах с прочностью – от объекта исследований к инструменту исследований // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10. – №5. – С. 53-62.
- Панин В.Е., Панин А.В., Моисеенко Д.Д. и др. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. П. Явление взаимного проникания частиц разнородных твердых тел без нарушения сплошности под воздействием концентрированных потоков энергии // Физ. мезомех. – 2006. – Т.9. – №4. – С. 5-13.
- 13. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / Под ред. В.Е. Панина. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 520 с.
- Панин А.В. Нелинейные волны локализованного пластического течения в наноструктурных поверхностных слоях твердых тел и тонких пленках // Физ. мезомех. – 2005. –Т.8. – №3. – С. 5-17.
- 15. Tyson J.J. The Belousov-Zhabotinsky reaction (Lecture notes in biomathematics). – Berlin: Springer. – 1976. – V.10. – 150 p.
- 16. Murnaghan F.D. Finite Deformation of Elastic Solid. N.Y.: Wiley, 1951. 140 p.
- Панин А.В., Клименов В.А., Абрамовская Н.Л. и др. Зарождение и развитие потоков дефектов на поверхности деформируемого твердого тела // Физ. мезомех. – 2000. – Т.З. – №1. – С. 83-92.
- 18. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. – Новосибирск: Наука, 2008. – 198 с.
- Йошида С. Оптико-интерферометрические исследования деформации и разрушения на основе физической мезомеханики // Физ. мезомех. – 1999. – Т.2. – №4. – С. 5-12.
- 20. Панин В.Е., Слосман А.И., Антипина Н.А. и др. Влияние внутренней структуры и состояния поверхности на развитие деформации на мезоуровне малоуглеродистой стали // Физ. мезомех. 2001. Т.4. №.1. С. 105-110.

- Антипов С.Ф., Батаронов И.Л., Дрожжин А.И. и др. Особенности пластической деформации кремния, связанные с зарождением дислокаций на поверхности и эволюцией их ансамбля в объеме // Изв. вузов. Физика. – 1993. – Т.36. – С.60-68.
- Дрожжин А.И., Ермаков А.П. Особенности ползучести нитевидных кристаллов германия при одноосном растяжении // Изв. вузов. Физика. 1996 Т.39. №6. С. 58-64.
- Кузнецов П.В., Панин В.Е. Прямое наблюдение потоков дефектов и субмикронной локализации деформации на поверхности дуралюмина при помощи сканирующего туннельного и атомного силового микроскопов // Физ.мезомех. – 2000. – Т.3. – №2. – С. 91-98.
- Панин В.Е., Моисеенко Д.Д., Жевлаков А.Л. и др. Зарождение мезополос неупругой деформации на интерфейсе "поверхностный слой – подложка" при нагружении неравновесного твердого тела // Физ. мезомех. – 2006. – Т.9. – Спец.вып. – С. 13-16.
- 25. Панин В.Е., Панин А.В., Моисеенко Д.Д. "Шахматный" мезоэффект интерфейса в гетерогенных средах в полях внешних воздействий // Физ. мезомех. 2006. Т.9. №6. С. 5-15.
- Панин В.Е., Панин А.В., Моисеенко Д.Д. и др. Эффект "шахматной доски" в распределении напряжений и деформаций на интерфейсах в нагруженном твердом теле // Доклады Академии Наук. – 2006. – Т.409. – №5. – С. 606-610.
- Демиденко В.С., Зайцев Н.Л., Меньшикова Т.В. и др. Предвестник виртуальной β-фазы в электронном строении нанокластера в α -титане // Физ. мезомех. – 2006. – Т.9. – №3. – С. 55-60.
- 28. Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Физическая мезомеханика измельчения кристаллической структуры при интенсивной пластической деформации // Физ. мезомех. 2008. Т.11. №5. С. 5-16.
- 29. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Хон Ю.А. и др. Атом-вакансионные состояния в кристаллах // Изв.Вузов.Физика. 1982. Т.24. №12. С. 5-28.
- Егорушкин В.Е., Панин В.Е., Савушкин Е.В. и др. Сильновозбужденные состояния в кристаллах // Изв. Вузов. Физика. 1987. Т.30. №1. С. 9-33.
- Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости, флуктуаций. – М.: Мир, 1973.
- 32. Панин В.Е., Панин А.В., Сергеев В.П. и др. Эффекты скейлинга в структурно-фазовой самоорганизации на интерфейсе "напыленная тонкая пленка – подложка" // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10. – №3. – С. 9-21.
- 33. Alford T.L., Chen L., Gadre K.S. Stability of silver thin films on various underlying layers at elevated temperatures // Thin Solid Films. 2003. V.429. P. 248-254.

- Ganapathi S.K., Owen D.M., Chockshi A.H. The kinetics of grain growth in nanocrystalline copper // Scr. Metall. Mater. – 1991. – V.25. – P. 2699-2704.
- 35. Гафнер Ю.Я. Нанокластеры и нанодефекты некоторых ГЦК металлов: возникновение структура, свойства // Дис. ... док.физ.-мат.наук, Абакан, 2006. – 313 с.
- Derlet P.M., Meyer R., Lewis L.J., Stuhr U. and van Swygenhoven Y. Lowfrequency vibration properties of nanocrystalline materials // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V.87. – P. 205501.
- Zangwill A. Physics of surfaces. Cambridge: Cambridge University Press, 1988. – 536 p.
- 38. Моисеенко Д.Д., Максимов П.В., Соловьев И.А. Стохастический подход к многоуровневому моделированию возмущений на границах раздела в нагруженном твердом теле // Физ. мезомех. – 2004. – Т.7. – №4. – С. 19-24.
- Панин В.Е. Физические основы мезомеханики среды со структурой // Изв. вузов. Физика. – 1992. – Т.35. – №4. – С. 5-18.
- 40. Попов В.Л., Панин В.Е. Фрактальный характер и масштабная инвариантность дисклинационной структуры деформируемого твердого тела // Доклады РАН. – 1997. – Т.352. – №1. – С. 51-53.
- 41. Hughes D.A., Chrzan D.C., Lin Q., Hansen N. Scaling of misorientation angle distribution // Phys. Rev. Lett. 1998. V.81. №21. P. 4664-4667.
- Sethna J.P., Coffman V.R., Dember E. Scaling in plasticity-induced cell- boundary microstructure: Fragmentation and rotational diffusion // Phys. Rev. B. 2003. V.67. P. 184107.
- 43. Hughes D.A., Hansen N. Graded nanostructures produced by sliding and exhibiting universal behavior // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V.187. – №13. – P. 1-4.
- 44. Наймарк О.Б., Баяндин Ю.В., Леонтьев В.Ф. и др. О термодинамике структурно-скейлинговых переходов при пластической деформации твердых тел // Физ. мезомех. – 2005. – Т.8. – №5. – С. 23-29.
- Langer J.S. Dynamics of shear transformation zones in amorphous plasticity: Formulation in terms of an effective disorder temperature // Phys. Rev. E. – 2004. – V.70. – P. 041502.
- Гордиенко Ю.Г., Засимчук Е.Э., Турчак Г.В. Скейлинг структурных параметров и механических свойств металлов и сплавов // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10. – №2. – С. 93-98.
- 47. Sagui C., Somosa A.M., Roland C., Desai R.C. Phase separation in the presence of a surface // J. Phys. A.: Math. Gen. 1993. V.26. P. 1163-1168.
- 48. Будаев В.П., Химченко Л.Н. О фрактальной структуре осажденных пленок в Токамаке // ЖЭТФ. – 2007. – Т.131. – Вып. 4. – С. 711-728.
- 49. Попов В.Л., Кренер Э. О роли масштабных уровней в теории упругопластичности // Физ. мезомех. – 1998. – Т.1. – №1. – С. 109-118.

Глава 3. Физическая природа зарождения и развития пластических сдвигов на различных структурно-масштабных уровнях

3.1. Неравновесная термодинамика как основа зарождения пластических сдвигов и разрушения материала в нагруженном твердом теле

Рассмотрение деформируемого твердого тела как многоуровневой самоорганизующейся системы является основным концептуальным положением физической мезомеханики. Этому вопросу посвящено большое число публикации [1-10 и др.]. Следует подчеркнуть, что указанный подход следует считать основополагающим при описании поведения в полях внешних воздействий всех систем живой и неживой природы [3,5,10]. В биологии сложноорганизованные биологические объекты всегда описывались как открытые иерархически организованные системы, которые непрерывно обмениваются с окружающей средой массой, энергией, информацией [3,10-13]. В геофизике представления о блочной структуре горных пород развивал академик Садовский М.А. [14], а позднее академик Гольдин С.В. [15]. В современном материаловедении, которое связано с конструированием материалов новых поколений со сложной внутренней структурой, многоуровневый подход является основным стратегическим направлением. При разработке наноструктурных материалов альтернативы многоуровневому подходу просто нет.

Как и в биологических объектах, в деформируемом твердом теле имеются иерархически взаимосвязанные функциональные подсистемы:

1. электронная подсистема;

2. кристаллическая решетка, структура которой определяется электронной подсистемой;

3. подсистема дефектов кристаллической решетки;

4. поверхностные слои;

5. все внутренние границы раздела;

6. отдельные фазовые подсистемы в сложных гетерогенных средах.

В упруго нагруженном кристалле все перечисленные подсистемы испытывают обратимую дисторсию своей структуры, сохраняя исходные функциональные состояния. При пластической деформации происходит необратимая потеря сдвиговой устойчивости внутренней структуры, и функциональные состояния каждой из подсистем необратимо, но самосогласованно изменяются. Эти изменения развиваются стадийно. Смена каждой стадии классифицируется как точка бифуркации [1-3]. Описать математически самосогласованное развитие этого процесса на всех масштабных уровнях является конечной целью построения многоуровневой модели деформируемого твердого тела.

На современном этапе построение многоуровневой модели деформируемого твердого тела находится на начальной стадии своего развития. Экспериментально исследуются основные характеристики отдельных подсистем, их функциональные взаимосвязи, закономерности их самосогласованного изменения в различных полях внешних воздействий (механических, тепловых, электрических, радиационных и др.). Разрабатываются трехмерные модели подобных взаимодействий на основе молекулярной динамики, клеточных автоматов различного типа, синергетических подходов неравновесной термодинамики.

За последние два десятилетия в физической мезомеханике достигнут значительный прогресс, и основные контуры построения многоуровневой модели деформируемого твердого тела четко определились. В настоящей главе рассмотрен термодинамический подход к многоуровневому описанию деформируемого твердого тела, который концептуально отражает единую феноменологическую природу всех механизмов пластической деформации и разрушения твердых тел как локальных структурных или структурно-фазовых превращений в зонах концентраторов напряжений различного масштаба. Подчеркивается особо важная роль локальных зон гидростатического растяжения, где необходимо дополнительно учитывать неравновесный термодинамический потенциал Гиббса в поле "эффективного потенциала", связанного с локальным концентратором напряжений. Как следствие, в зонах гидростатического растяжения в результате локальных структурно-фазовых превращений возникает сосуществование равновесных и неравновесных фаз. Рассматривается специфика подобной многофазности в различных подсистемах деформируемого твердого тела, в частности, в наноструктурных материалах и покрытиях.

3.2. Методология многоуровневого описания термодинамики неравновесных состояний

Пластическое течение твердого тела на различных масштабных уровнях и в различных условиях нагружения осуществляется путем зарождения и движения деформационных дефектов очень широкого спектра: точечные дефекты, дислокации, дисклинации, двойники и мартенсит деформации, полосы локализованной деформации различного масштаба, движение структурных элементов деформации как целого (например, путем зернограничного проскальзывания) и др. Описать самосогласованное зарождение и движение всех типов деформационных дефектов в деформируемом твердом теле – сложная математическая задача. Наиболее перспективный путь ее решения – выделить общий признак всех типов деформационных дефектов и определить его как элементарный акт пластической деформации на всех ее масштабных уровнях. Такой общий признак действительно имеется: он связан с развитием в любом пластическом сдвиге локального структурного превращения в нагруженном кристалле. Данный элементарный акт определяет ядра всех типов деформационных дефектов. Подобные локальные структурные превращения могут происходить в зонах концентраторов напряжений любого масштаба, определяя все механизмы пластической деформации и разрушения. В соответствии с теорией [16], для их термодинамического описания следует рассматривать зависимость равновесного термодинамического потенциала Гиббса $\psi(v)$ от молярного объема v нагруженного материала. В зонах концентраторов напряжений различного масштаба необходимо ввести дополнительно "эффективный потенциал" $U(v, \alpha)$, с полем α которого связан локальный неравновесный термодинамический потенциал Гиббса $F(v, \alpha)$. В поле α может происходить локальное структурное превращение, если выполняется условие:

$$F(v,\alpha) = \psi(v) - U(v,\alpha)(\psi(v)). \tag{3.2.1}$$

Т.е. неравновесный термодинамический потенциал Гиббса *F*(*v*, *α*) в локальной зоне концентратора напряжений должен быть ниже соответствующего значения *ψ*(*v*). Подобные эффекты могут возникать только в локальных зонах гидростатического растяжения, которые характеризуются увеличенным молярным объемом. Им соответствуют увеличенные значения локальной "эффективной температуры", а также конфигурационной и колебательной энтропии⁵. В этих условиях фактор производства энтропии при пластической деформации обусловливает возникновение в локальных зонах гидростатического растяжения локального структурного превращения с образованием деформационного дефекта либо новой фазы с другой структурой. В рамках указанных представлений, на рис. 3.1 приведен график зависимости термодинамического потенциала Гиббса от молярного объема v. При критических значениях молярного объема v_i (i=1,2,...6) термодинамический потенциал $F(v_i, \alpha)$ испытывает локальные минимумы, отражающие локальные неравновесные потенциалы в зонах гидростатического растяжения различного масштаба. Критические значения v_i соответствуют следующим состояниям в деформируемом твердом теле:

• *v*₀ – равновесный кристалл;

• *v*₁ – зоны микроконцентраторов напряжений, в которых зарождаются ядра дислокаций;

• *v*₂, *v*₃ – зоны мезо- и макроконцентраторов напряжений, в которых происходят локальные структурно-фазовые переходы с формированием соответственно мезо- и макрополос локализованной пластической деформации;

• v_4 – соответствует пересечению кривой $F(v, \alpha)$ оси абсцисс; при дальнейшем возрастании локального молярного объема изменение термодинамического

⁵ Понятие "эффективной температуры" было введено в [17] для термодинамического описания медленной динамики в неравновесных системах типа коллоидных стекол и использовалось в [18,19] при термодинамическом анализе структурно-скейлинговых переходов в деформируемом твердом теле.

потенциала Гиббса происходит в условиях F(v) > 0, и система становится неустойчивой: в ней развиваются различные виды деструкций материала;

• при $v > v_4$ возможно сосуществование двух фаз: атом-вакансионной фазы (при $v = v_5$) и локального вакуума (при $v \ge v_6$) в виде микропор, трещин и несплошностей.

Из рис. 3.1 видно, что все локальные минимумы на кривой $F(v_i)|_{i=1}^5$ имеют общие коноды с основным минимумом равновесного термодинамического потенциала при $v=v_0$. Это означает, что в деформируемом твердом теле в условиях локализации пластического течения всегда должна сохраняться недеформированная равновесная среда, в которой могут сосуществовать все виды деформационных дефектов, включая неустойчивые атом-вакансионные фазы.



Рис. 3.1. Зависимость термодинамического потенциала Гиббса F(v) от молярного объема v с учетом локальных зон гидростатического >U растяжения различного масштаба, где могут происходить локальные структурные или структурнофазовые превращения различного масштаба, а также структурнофазовый распад при F(v)>0 [6]

Подобное термодинамическое представление стадий кривой F(v) на рис. 3.1 позволяет поставить им в соответствие следующие области деформации и разрушения нагруженного твердого тела:

• $[v_{-1} \div v_1]$ – область упругого сжатия-растяжения равновесного кристалла;

• $[v_1 \div v_4]$ – область пластической деформации твердого тела без признаков деструкции дефектного материала и возможностью полного его возврата в равновесное состояние (например, при отжиге);

• $[v_4 \div v_6]$ – область образования несплошностей различного масштаба, микропор, трещин; в этой области имеется возможность вязкого течения и сублимации материала в твердом состоянии.

• область *v* <*v*₋₁ соответствует гидростатическому сжатию и характеризуется несжимаемостью твердого тела.

В условиях неоднородного напряженного состояния (сжатие + кручение на наковальнях Бриджмена, равноканальное угловое прессование и др.) в материале происходит его диспергирование, при котором субмикро(нано-) фрагменты равновесного материала окружены прослойками неравновесной фазы. На этом основано получение субмикро(нано-) структурных материалов в условиях интенсивной пластической деформации. В данной области сильно неравновесных состояний может происходить и взрывное диспергирование (например, при пропускании через материал мощных импульсов электрического тока).

Классифицируя различные механизмы пластической деформации и разрушения как локальные структурные превращения, следует выделить из них возникновение и движение индивидуальных дислокаций. Все механизмы пластических сдвигов более высокого масштабного уровня вызывают в ходе их распространения необратимые структурно-фазовые превращения исходной кристаллической решетки. Ядро одиночной дислокации сохраняется только в зоне микроконцентратора напряжений (микро КН). Вне зоны микро КН кристалл формирует равновесную структуру. В условиях дислокационной пластической деформации микро КН движется впереди ядра дислокации, образуя с ним солитонную пару. В основе ее связи лежит вызванная структурным превращением в ядре дислокации релаксация растягивающих напряжений за движущимся микро КН, в голове которого возникает зона гидростатических сжимающих напряжений⁶. Образование подобной солитонной пары следует классифицировать как локальное структурное превращение, которое иногда некорректно называют структуррно-фазовым превращением.

В то же время, если деформируемый материал находится в сильно неравновесном состоянии и в нем возникают протяженные зоны гидростатического растяжения, то конденсация в них индивидуальных дислокаций одного знака будет создавать дефектную фазу (например, клубковая дислокационная субструктура).

Ниже мы приведем известные экспериментальные факты в подтверждение представленного выше термодинамического подхода в многоуровневом описании деформации и разрушения твердых тел.

⁶ Отметим в связи с этим работы [9,20], где методами возбудимых клеточных автоматов [9] или молекулярной динамики [20] было обнаружено в голове локализованного пластического сдвига на микромасштабном уровне структурное возмущение, названное авторами неупругим предвестником зарождения пластического сдвига [9] или протодефектом [20].

3.3. Экспериментальная верификация представлений термодинамики неравновесных состояний в деформируемом твердом теле

3.3.1. Полувековая история исследования деформационных дефектов с помощью просвечивающей электронной микроскопии выявила достаточно определенную картину структурных особенностей дислокаций, дисклинаций, мезо и макрополос локализованной пластической деформации [21-42 и др.]. В целом известные в литературе экспериментальные данные хорошо согласуются с рассмотренной выше термодинамической трактовкой всех видов деформационных дефектов как локальных структурных превращений в деформируемом твердом теле.

Прежде всего, подчеркнем, что традиционная теория дислокаций применима к описанию только взаимодействия одиночных дислокаций или их групп (типа плоских скоплений). Поэтому даже в условиях вырезанных ядер, с которыми связана термодинамика дислокационной деформации, традиционная теория дислокаций вполне удовлетворительно описывает предел текучести нагруженного твердого тела. Однако при возникновении более сложных дислокационных ансамблей подходы традиционной теории дислокаций становятся некорректными. В этих условиях происходит качественное изменение исходной кристаллической структуры: возникают различные типы мезосубструктур, фрагментация материала. Другими словами, при достаточно больших степенях пластической деформации нужно описывать не только движение индивидуальных дефектов в исходной структуре, а, прежде всего, процесс кардинального изменения самой кристаллической структуры материала. Отсюда следует, что поведение сложных дислокационных ансамблей и дислокационных мезосубструктур следует описывать на основе термодинамики структурно-скейлинговых переходов.

Термодинамика структурно-скейлинговых переходов в ансамблях дислокационных мезодефектов успешно развивается в школе профессора Наймарка О.Б. [18,19]. Это относится к интервалу молярных объемов $[v_1 \div v_2]$ изменения термодинамического потенциала Гиббса F(v) на рис. 3.1.

Мы в данном разделе рассмотрим комплексный интервал $[v_2 \div v_6]$, где описание деформируемого твердого тела вне термодинамического подхода в принципе невозможно. Область $[v_2 \div v_4]$ связана с развитием мезо- и макрополос локализованной деформации, которые возникают и развиваются как локальные структурно-фазовые переходы в зонах мезо- и макроконцентраторов напряжений соответственно. Область $[v_4 \div v_6]$ связана с радикальным изменением структурно-фазового состояния деформируемого твердого тела, в котором определяющую роль играют нанокластеры различных атомных конфигураций и возникают супрамолекулярные структуры. Рассмотрим особенности структурнофазовых переходов в каждой из этих областей.

3.3.2 Область $[v_2 \div v_4]$. Проведенный в [42] анализ полосовых структур большого количества сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации, показал, что формирование полосовых структур происходит, как правило, в две стадии.

На первой стадии в зонах концентраторов напряжений вблизи границ зерен или в окрестностях частиц второй фазы первичная слабо разориентированная дислокационная мезосубструктура трансформируется в полосовую с чередующимися слоями разной степени дефектности, рис. 3.2,*а*. Характерной особенностью полос является строение их четких прямолинейных субграниц с разориентацией не более нескольких градусов по отношению к окружающей матрице. Внутри полос имеется два типа структуры: с хаотическим распределением дислокаций и участков с высокой плотностью дефектов.



Рис. 3.2. Формирование полосовых структур на разных стадиях глубокой холодной прокатки стали X20AГ20Ф, T=293 K, ε≥95% [42]:

а – мезополосы как деформационные дефекты мезоуровня, ×19230;

б – макрополосы как система сопряженных подполос кристаллических и дефектных фаз, ×18160;

в – микродифракционная картина от макрополос;

г – фрагментация макрополос в условиях сверхпластического течения, ×16000

На второй стадии система мезополос приобретает сильно искривленную форму с размытыми границами фрагментов, рис. 3.2, б. Протяженность полос резко возрастает. На границах мезополос с ростом степени деформации происходит накопление непрерывных и дискретных разориентировок, достигающих десятков градусов. Электронограммы от областей внутри полос имеют кольцеобразный вид, рис. 3.2, в. Вне полосы они характерны для кристаллического материала. Заслуживает особого внимания, что микродифракционную картину на рис. 3.2, в можно представить как составную электронограмму, состоящую из системы рефлексов, расположенных парами. Это свидетельствует о двухфазном состоянии мезополос.

Специальное исследование слоистых полосовых структур, вытянутых вдоль направления прокатки, обнаруживает периодическое чередование в макрополосах двух разориентированных подполос с четкой границей их раздела. Другими словами, на всех стадиях формирования мезо- и макрополос наблюдается их слоистая двухфазность. Это позволяет полагать, что зарождение и развитие полос локализованного пластического течения в высокодефектном материале происходит как прерывистый распад неравновесной кристаллической структуры на два типа подполос. Один тип подполос соответствует основному структурному состоянию исходного материала, в котором сохраняется определенная плотность хаотически распределенных дислокаций. Второй тип подполос является самостоятельной квазиаморфной фазой, которой соответствует структура ядер различных типов деформационных дефектов. Поскольку твердое тело в квазиаморфном состоянии термодинамически должно состоять из нанокластеров различных атомных конфигураций, целесообразно подобное фазовое состояние классифицировать как нанокластерное. Это позволит его моделировать методом возбудимых клеточных автоматов [9].

Вопросы об атомных механизмах локальных структурно-фазовых превращений при возникновении и распространении полос локализованной пластической деформации должны рассматриваться только в рамках термодинамики неравновесных состояний в локальных зонах концентраторов напряжений мезо- и макромасштабных уровней. При этом на различных стадиях формирования полосовых структур подходы должны быть существенно разными. На первой стадии полосовые структуры формируются как мезодефекты исходной кристаллической структуры: их границы прямолинейны, имеют небольшую кристаллографическую разориентацию. В этих условиях локальное структуры, возмущенной полем мезоконцентратора напряжений. Совместное воздействие внешнего приложенного напряжения и локального поля мезоконцентратора напряжений обеспечивают необходимые условия для локального структурно-фазового превращения: • возникновение зоны гидростатических растягивающих нормальных напряжений, вне которой образование дефекта невозможно;

• коллективные сдвиги атомов в данной зоне под действием касательных напряжений с формированием новой фазы с другой кристаллической структурой;

• восстановление нормального молярного объема новой фазы другой структуры в результате ее выхода из поля мезоконцентратора напряжений, который движется в голове мезополосы;

• возникновение малоугловой разориентировки на прямолинейной границе сопряжения двух фаз с различной кристаллической структурой.

Такого типа рассмотрение в рамках атомной кристаллической структуры развивается в работах [38-40]. Подчеркнем еще раз, что неравновесность подобных структурно-фазовых превращений связана с их протеканием в локальном поле мезоконцентратора напряжений, что отражено соответствующим поведением неравновесного термодинамического потенциала Гиббса на рис. 3.1.

На второй стадии развития полосовых структур плотность дислокаций в материале столь высока, что локальные структурные превращения не могут происходить путем простых перестановок атомов в исходной структуре. Зоны гидростатического растяжения становятся стоками дислокаций одного знака. Их ядра формируют новые структурно-фазовые состояния, не имеющие регулярной кристаллической структуры. Процесс развивается по механизму прерывистого распада в материале с высокой плотностью дислокаций и очень высоким уровнем неоднородных упругих полей. Модель такого прерывистого распада рассматривается в настоящем времени авторами с сотрудниками на основе метода возбудимых клеточных автоматов.

Как показано в [42], фронт оборванных полос локализованной деформации имеет в сечении прямоугольную форму, перед фронтом обнаружены области с повышенной плотностью дислокаций. Согласно [6,43,44], на интерфейсе "голова полосы – впереди лежащий материал с повышенной плотностью дислокаций" должно возникать "шахматное" распределение растягивающих и сжимающих нормальных и касательных напряжений. На фронте полосы одноименные дислокации будут перемещаться касательными напряжениями в локальные зоны гидростатического растяжения, образуя дефектную фазу со структурой ядер дислокаций. В зонах сжимающих нормальных напряжений будет сохраняться исходная структура с некоторой "остаточной" плотностью дислокаций. Движение фронта полосы поддерживается внешними приложенными напряжениями и полем локального концентратора напряжений.

Напомним, что качественно подобный механизм прерывистого выделения фаз в пересыщенных твердых растворах установлен в [45]. Только в основе последнего лежат диффузионные процессы перераспределения атомов легирующих элементов в мигрирующей границе зерна как фронта прерывистого распада. Рост многослойных полос локализованной деформации происходит механизмом дислокационного массопереноса на движущемся фронте полосы.

Эволюция формирования полосовых структур завершается фрагментацией материала, рис. 3.2. Между фрагментами кристаллического материала формируется "квазиаморфная фаза", которая испытывает гидродинамическое течение. Сдвиговая устойчивость деформируемого материала в этих условиях сильно снижается. На кривых "напряжение-деформация" при растяжении возникает резкий спад, а уровень внутреннего трения резко возрастает. При холодной прокатке в материале развиваются две системы полосовых структур вдоль сопряженных направлений максимальных касательных напряжений. Ведущим механизмом деформации становится пластическое течение вдоль сопряженных полосах циклически меняется по схеме фазовой волны. Холодно деформируемый материал при прокатке проявляет эффект сверхпластичности [42]. Термодинамика фрагментации материала в условиях интенсивной пластической деформации будет рассмотрена ниже в разделе 3.4.

3.3.3. Область [v₄÷v₆]. Эта область на рис. 3.1 является наименее изученной в рамках термодинамики неравновесных состояний. Хотя с ней связаны такие кардинальные процессы, как деструкция внутренней структуры деформируемого материала, его разрушение, поведение материала в экстремальных условиях нагружения. Физическая природа всех этих процессов связана с термодинамической неустойчивостью структурных состояний в интервале $[v_4 \div v_6]$, что отражается на рис. 3.1 условием F(v)>0. Другими словами, если в интервале $[v_{-1} \neq v_4]$, где F(v) < 0, любая дефектная фаза является неравновесной и термодинамически сохраняет способность перейти в равновесное кристаллическое состояние, то вне этого интервала кристалл должен превращаться в "переохлажденную жидкость" с ближним порядком и аномально большим неравновесным молярным объемом. Такой кристалл есть не что иное, как атом-вакансионная структура, которой соответствует свой локальный минимум при $v=v_5$ на кривой F(v), рис. 3.1. Представление об особых структурных состояниях в твердом теле при $v = v_5$ было введено авторами с сотрудниками ранее в [46-48]. В рамках термодинамической классификации они были названы сильно возбужденными или атомвакансионными. Структурные исследования тонких поверхностных слоев кристаллов с помощью атомно-силового микроскопа обнаружили их кластерную структуру [49-51]. Это вполне естественно, поскольку даже в жидкостях постоянно флуктуирует кластерная структура [52]. Однако в отличие от нанокластерных фаз при молярных объемах $v < v_4$ атом-вакансионные фазы при $v = v_5$ характеризуются аномально высокой концентрацией структурных вакансий. Теоретическое описание подобных фаз приведено в [48]. Дальнейшее увеличение молярного объема в атом-вакансионной фазе приводит к нарушению сплошности неравновесного твердого тела. Это следует из существования общей коноды в виде оси абсцисс на кривой F(v) при молярных объемах v_5 и v_6 .

Термодинамический анализ кривой F(v) на рис. 3.1 приводит к очень важному заключению: термодинамический потенциал $\psi(v_0)$ равновесного кристалла не имеет общей коноды с неравновесным термодинамическим потенциалом $F(v_6)$, который характеризует нарушение сплошности кристалла. Другими словами, силы связи в равновесном кристалле столь велики, что нарушить его сплошность можно только в экстремальных условиях нагружения, когда F(v)>0. Подобные эффекты взрывного диспергирования твердых тел в экстремальных условиях нагружения действительно экспериментально наблюдаются [53-55]. В [53] наблюдали взрывное разрушение полимерных материалов при их нагружении в условиях "сверхвысокое давление +кручение" (что подобно наковальням Бриджмена). В металлических материалах взрывное диспергирование происходит при пропускании через них мощных импульсов электрического тока [54,55]. В геотектонике с подобным взрывным диспергированием в локальных зонах контакта движущихся тектонических плит связывают возникновение землетрясений [56].

Поскольку разрушение твердого тела происходит и в условиях статического нагружения, возникает естественный вопрос: почему и как возникает разрушение твердых тел при низких значениях средних приложенных напряжений в реальных условиях нагружения? Ответ дает рис. 3.1: в деформируемом твердом теле изменение термодинамического потенциала Гиббса F(v) проходит через последовательность локальных минимумов, связанных с неравновесными структурными состояниями в локальных зонах концентраторов напряжений различного масштабного уровня.

Принципиально важно, что разрушение твердого тела происходит не за счет силового воздействия концентратора напряжений (что в механике учитывается коэффициентом κ_{1c}), а путем локального структурно-фазового превращения в кристалле в зоне гидростатических растягивающих нормальных напряжений, создаваемых макроконцентратором напряжений в интервале молярных объемов $[v_5 \div v_6]$ на рис. 3.1.

В пластичных металлах при их нагружении до разрушения включается вся последовательность промежуточных минимумов неравновесного термодинамического потенциала, представленная на рис. 3.1. Соответственно при растяжении металлических кристаллов выявляется вся последовательность деформационных дефектов: дислокации, мезо- и макрополосы локализованной деформации, дисклинации в шейке и фрагментация в ней материала, возникновение микропор и развитие магистральной трещины как завершающая стадия неравновесного

структурно-фазового перехода в локальной зоне макроконцентратора напряжений [28,57].

Если в материале в зонах микроконцентраторов напряжений не могут происходить локальные структурные превращения, обусловливающие зарождение и движение дислокаций, упругое нагружение материала достигает уровня макроконцентраторов напряжений, которые вызывают развитие многочисленных трещин и хрупкое разрушение материала. Подобное разрушение происходит в керамике, интерметаллидах, химических соединениях, а также в металлах при очень низких температурах или высоких скоростях нагружения, когда невозможно (или затруднено) развитие локальных структурных превращений на микромасштабном уровне.

В этом отношении очень наглядным примером является интерметаллид NiTi. Это единственный представитель интерметаллидов со структурой B2, проявляющий пластичность. В нем имеется структурно-фазовый переход B2-B19', который может происходить либо при температуре фазового перехода T_c (зависящего от состава сплава), либо под воздействием внешнего приложенного напряжения по механизму мартенситного превращения. Это обусловливает не только высокую пластичность NiTi, но и аномально высокую обратимую упругую деформацию, а также эффект памяти формы. Все остальные интерметаллиды со структурой B2 не имеют структурно-фазовых переходов и разрушаются только хрупко. Напомним также, что пластичность всех металлических материалов существенно возрастает вблизи температур полиморфных превращений.

Очень убедительные экспериментальные подтверждения структурнофазовых превращений в металлических материалах в условиях интенсивной пластической деформации получены в [57-59].

На рис. 3.3 показано образование цепочек микропор в тонкой пластине высокочистого алюминия А999 после интенсивной деформации при 293 К знакопеременным изгибом. Пластина алюминия А999 была наклеена на плоский образец технического алюминия А7, который при знакопеременном изгибе



3.3. Образование цепочек микропор вдоль мезополос локализованной деформации и объединение микропор в форме двугранного угла на границе АВ зерен 1 и 2. Пластина высокочистого Al толщиной 180 мкм, наклеенная на плоский образец технического Al; знакопеременный изгиб при Т=293 К; число циклов $N=17.55 \times 10^{6}$ [57]

деформировался только упруго. Мягкая пластина крупнокристаллического алюминия A999 деформировалась пластически. При числе циклов нагружения $N=17.55\times10^6$ степень пластической деформации образца высокочистого алюминия была столь высокой, что в материале вдоль мезополос локализованной деформации стали возникать микропоры, а на границе *AB* зерен 1 и 2 микропоры путем их слияния образовали протяженный двугранный надрез глубиной ~0.5 мкм. Микропоры также имеют двугранный профиль, что хорошо видно на лицевой грани *CD* лазерной профилограммы, приведенной на рис. 3.3.

Если пластину алюминия A999 наклеить на плоский образец технического титана и увеличить амплитуду знакопеременного изгиба в два раза, то уже при числе циклов $T=2.9\times10^4$ поры в деформируемом материале развиваются столь интенсивно, что проникают на всю глубину пластины высокочистого алюминия, рис. 3.4. Возникают протяженные зоны холодного послойного растворения алюминия A999, показанные стрелками на рис. 3.4.



Рис. 3.4. Крупная клеточная структура (белые полосы) экструдированного материала А999; стрелками указаны зоны послойного "холодного" растворения; двухслойный композит А999/ВТ1-0; знакопеременный изгиб; T=293 K; N=2.5×10⁴ циклов [57]

Приведенные на рис. 3.3, 3.4 данные показывают, что в условиях запредельной интенсивной пластической деформации в материале возникает структурно-фазовый переход в интервале $[v_5 \div v_6]$ на рис. 3.1. Области материала, имеющие молярный объем в интервале $[v_5 \div v_6]$, претерпевают распад на две фазы, одна из которой представляет собой "вакуум". "Холодное" растворение и массоперенос развиваются в условиях атом-вакансионной фазы с молярным объемом $v=v_5$ (атом-вакансионные состояния по терминологии [46-48]).

В пластичных металлах эволюция дефектной подсистемы в ходе нагружения вплоть до разрушения проходит через все локальные минимумы на кривой F(v) для промежуточных неравновесных состояний, что определяет широкий спектр деформационных дефектов в шейке деформируемого образца перед разрушением [28,58]. Продемонстрируем это для завершающей стадии деформации и разрушения по данным [58].

На рис. 3.5 представлены поле векторов смещений (эксперимент) и векторная схема сдвигов в шейке плоского образца перед его разрушением при растя-

жении. Ведущим механизмом деформации на этой стадии является развитие сдвигов вдоль двух макрополос *АВ* и *CD* локализованной деформации. В центре шейки О возникает интенсивное локальное растяжение, представленное на рис 3.5,6 векторами *OM* и *ON*. Это вызывает развитие в трехгранных призмах АОД и СОВ поперечного пластического течения, направленного к центру шейки. На начальной стадии развития шейки происходит полное самосогласование пластического течения в зоне О в продольном и поперечном направлениях. Однако деформационное упрочнение материала в шейке нарушает это самосогласование. В зонах АОД и СОВ развивается фрагментация материала как следствие стесненных поворотных мод деформации. Согласно [60], это вызывает очень высокое деформационное упрочнение, которое резко снижает интенсивность пластического течения в поперечном направлении. В условиях интенсивной деформации вдоль оси нагружения на пересечении двух макрополос локализованной деформации возникает зона гидростатического растяжения. Данная схема напряженно-деформированного состояния соответствует области $[v_3 \div v_6]$ кривой термодинамического потенциала Гиббса на рис. 3.1, где сосуществуют три фазы: макрополосы – атом-вакансионная фаза – несплошность материала. Как следствие, в центре шейки возникает трещина нормального отрыва, а фрактография обнаруживает на поверхности разрушения высокую плотность микропор, рис. 3.6.

Представленная на рис. 3.6 микропористость поверхности разрушения подробно описана в [58].



Рис. 3.5. Поле векторов смещений в шейке (a) и схема самосогласованных сдвигов при взаимодействии макрополос локализованной деформации конфигурации в виде креста (б) [58]



Рис. 3.6. Формирование крупных микропор с образованием в них частиц железа, обогащенного углеродом, на фрактограмме излома образца субмикрокристаллического α-Fe в зоне нормального отрыва [58] Гипертрофированные эффекты пористости в локальных зонах гидростатического растяжения получены в работах [61-64] при ползучести крупнозернистых поликристаллов свинца и его эвтектических сплавов с оловом *Pb*+1.9%*Sn*.

На рис. 3.7 показано образование гигантской поры при повороте неравноосного зерна A как целого в условиях ползучести поликристалла Pb+1.9%Sn. В объеме зерна A развивается одиночное скольжение. Связанные с ним поворотные моды аккомодируются кристаллографическим поворотом зерна A как целого. Вертикальная риска OO при этом разрывается, фиксируя поворот зерна A как целого. В вершине зерна A в условиях стесненного поворота возникает мощный макроконцентратор напряжений. Он экструдирует встречный материал в соседнем зерне B и создает за вершиной поворачивающегося зерна протяженную зону гидростатического растяжения. В этой зоне возникает макропора. Оценки показывают, что она не может быть связанной с конденсацией термических и деформационных вакансий, а обусловлена пластическим течением в зоне гидростатического растяжения.



Рис. 3.7. Образование макропоры в вершине зерна A при его повороте как целое. Сплав Pb+1.9%Sn, ползучесть; T=293 K; σ =0.4×10⁷ Па; ×770 [27]

Механизм такого пластического течения при ползучести поликристалла Pb+1.9%Sn показан при большом увеличении на рис. 3.8. Видно, что в зоне возникновения макропоры пластическое течение происходит путем вязкого смещения мезоламелей материала относительно друг друга. Подобное расслоение материала и вязкий характер экструзии - интрузии мезоламелей соответствуют интервалу $[v_5 \div v_6]$ значений молярных объемов в зоне гидростатического растяжения, где образуется макропора. Вязкое пластическое течение вдоль интерфейсов мезоламелей и расслоение материала наблюдается только в зоне гидростатического ского растяжения, при поворотах зерен как целого.

Представленные на рис. 3.3-3.8 данные показывают, что образование микропористости и развитие на ее основе трещины следует классифицировать как локальный структурно-фазовый переход в зоне макроконцентратора напряжений. Его термодинамика характеризуется зависимостью термодинамического потенциала Гиббса F(v) от величины молярного объема с учетом наличия в нагруженном материале локальных полей макроконцентраторов напряжений, рис. 3.1.



Рис. 3.8. Вязкое смещение мезоламелей материала в области макропоры. Сплав Pb+1.9%Sn, ползучесть; T=293 K; $\sigma=0.4 \times 10^7 \text{ Пa}$; ×6670 [46]

Таким образом, приведенные в данном разделе экспериментальные данные хорошо согласуются с термодинамической трактовкой деформационных дефектов, ответственных за пластическую деформацию твердых тел, как структурных превращений в нагруженном материале в локальных полях концентраторов напряжений различного масштаба. Это лежит в основе единого термодинамического подхода к описанию деформируемого твердого тела как самосогласованной многоуровневой системы.

3.4. Термодинамические основы возникновения субмикро(нано-) кристаллической структуры при интенсивной пластической деформации

Неравновесная термодинамика деформируемого твердого тела лежит в основе возникновения субмикро(нано-)кристаллической структуры в металлических материалах при их интенсивной пластической деформации (ИПД). Этот вопрос представляется в настоящее время чрезвычайно актуальным. Создание субмикро(нано-)крис-таллической структуры в конструкционных материалах или их поверхностных слоях- стратегическое направление в современном материаловедении. В конструкционных материалах на металлической основе это в большинстве случаев достигается при различных видах интенсивной пластической деформации [65-83]. Наиболее широко используются: равноканальное угловое прессование, деформация тонких пластин на наковальнях Бриджмена по схеме "сжатие+кручение", продольно-поперечная прокатка, всесторонняя ковка, ультразвуковая ударная обработка поверхностных слоев и др. Однако ясного понимания механизма измельчения структуры металлических материалов при их ИПД до сих пор нет. Это затрудняет управление данными процессами, что особенно важно для создания структурно однородной и термически стабильной субмикро(нано-)кристаллической структуры в объемных конструкционных материалах.

Совершенно очевидно, что трансляционные пластические сдвиги не могут измельчать структуру равновесного кристалла: при этом происходит только возрастание плотности деформационных дефектов. Измельчение структуры является термодинамическим процессом в условиях сильно неравновесного состояния кристалла. Как отмечалось выше, неравновесный распад кристаллической структуры происходит в локальных зонах гидростатического растяжения при размерах молярных объемов в интервале $[v_2 \div v_6]$. Он не может происходить как неравновесный структурно-фазовый переход в условиях дислокационной деформации в интервале размеров молярных объемов $[v_0 \div v_1]$, поскольку дислокация по определению есть дефект в равновесном кристалле, который в ходе дислокационной деформации свою структуру сохраняет.

В то же время, распад неравновесного кристалла нельзя допускать при $v > v_4$, когда происходит деструкция структуры с образованием микропор и трещин. Исходя из этого, все виды ИПД для создания субмикро(нано-)кристаллической структуры должны осуществляться по схеме "сжатие+поворот". Такая схема действительно лежит в основе измельчения структуры металлических материалов методами ИПД. При этом принципиально важную роль играет масштаб локальных зон гидростатического растяжения, где происходит распад кристаллической структуры. Чем меньше этот масштаб, тем меньше размер структурных элементов в субмикро(нано-)кристаллической структуре. Проиллюстрируем это примерами.

Основной механизм структурно-фазовых превращений в условиях ИПД связан с развитием полосовых фрагментированных структур различных масштабов. Систематические экспериментальные исследования эволюции полосовых фрагментированных структур по мере увеличения степени ИПД представлены в [34,41,42,72-74 и др.]. Показано, что в ходе ИПД вначале возникает одна система фрагментированных мезополос, затем развиваются две системы сопряженных мезополос, которые разрушают мезополосы на фрагменты, показанные на рис. 3.2. Поперечные размеры отдельных фрагментов составляют 100...250 нм. Деформация в ходе холодной прокатки материала со структурой на рис. 3.2 происходит в режиме сверхпластичности. Это непосредственно связано с вязким течением материала в квазиаморфных фазовых прослойках в субмикрокристаллической структуре твердого тела.

В рамках анализа дефектной подсистемы, измельчение структуры в условиях ИПД обычно описывают на основе рассмотрения дислокационных субструктур и дисклинационных представлений [78,84-86], аномально высокой концентрации неравновесных точечных дефектов [78-81], развития холодной рекристаллизации [79,80]. Признавая важную роль всех перечисленных механизмов измельчения структуры, следует особо учитывать термодинамическую природу их развития в условиях сильно неравновесных состояний в зонах гидростатического растяжения. Именно это обстоятельство определяет масштаб субмикро(нано-)кристаллической структуры в условиях ИПД.

Так, большое количество исследований изменения структуры металлов и сплавов при различных видах ИПД свидетельствует о существовании нижнего предела измельчения структуры материала, который может быть достигнут холодной пластической деформацией [73,74]. Выдвигаются различные концепции этого ограничения. В частности, большое внимание уделяется резкой интенсификации диффузионных процессов, связанных с аномально высокой концентрацией неравновесных точечных дефектов в условиях ИПД [73,78-81]. Установлена корреляция нижнего предела измельчения структуры материала при деформации кручением под давлением от нормированной на модуль сдвига твердости и температуры плавления [74].

Однако, в рамках термодинамического подхода, нижний предел измельчения структуры в условиях ИПД определяется масштабом зон гидростатического растяжения, которые возникают при интенсивной холодной деформации. Так, при ударной обработке ультразвуком поверхности закаленной стали 4Х5МФ1С возникает нанокристаллическая структура с размером зерен 3...10 нм на глубине субмикрокристаллическая структура на глубине 15...20 нм до И ЛО 250...300 мкм [82]. При обработке интерметаллического соединения Ni₃Al на наковальнях Бриджмена в [78] получена субмикрокристаллическая структура с размером зерен 0.1...0.3 мкм. После ионной имплантации с радиационной дозой ~10¹⁶см⁻² в поверхностном слое толщиной ~0.2 мкм возникла наноструктура с размером структурных элементов до 10 нм. В работе [83] при обработке ультразвуком закаленной на мартенсит стали ЭК-181 и последующем низкотемпературном отжиге получена наноструктура, представленная на рис. 3.9.



Рис. 3.9. Наноструктура в поверхностном слое плоского образца стали ЭК-181 после специальной термомеханической обработки [83]

Во всех рассмотренных случаях наноструктура получается только в тонких поверхностных слоях. Согласно [5,6] на их интерфейсе с подложкой возникает "шахматное" распределение растягивающих и сжимающих нормальных напря-

жений. Размер клеток "шахматной доски" линейно связан с толщиной поверхностного слоя. При очень тонких модифицированных поверхностных слоях линейные размеры клеток "шахматной" структуры интерфейса находятся в наномасштабном диапазоне [7]. Именно в этих условиях возникает наноструктура в модифицированных поверхностных слоях в локальных зонах гидростатического растяжения.

Моделирование этого процесса методом возбудимых клеточных автоматов показывает, что на интерфейсе "модифицированный поверхностный слойподложка" происходит самоорганизация нанокластеров различных атомных конфигураций [87]. Нанокластеры с увеличенным молярным объемом сегрегируют в зонах гидростатического растяжения на интерфейсе, нанокластеры с уменьшенным молярным объемом – в зонах гидростатического сжатия. Это объясняет возникновение наноструктуры в тонких поверхностных слоях образцов, подвергнутых ИПД и последующей модификации ионной имплантацией [78], низкотемпературному отжигу в сложнолегированных сталях [83] или ультразвуковой обработке тонкого поверхностного слоя высокопрочной стали [82]. В обычных условиях сильно неоднородной ИПД распад кристаллической структуры происходит только в зонах гидростатического растяжения мезомасштабного уровня, что обусловливает нижний предел измельчения структуры в области 100...250 нм. Это не противоречит концепции [73,74,79-81] о высокой диффузионной активности неравновесных точечных дефектов (или атомных кластеров), холодной рекристаллизации на наномасштабном уровне в условиях ИПД, что не позволяет зафиксировать локальные зоны наноструктуры. Последняя формируется только в стационарных условиях наномасштабного "шахматного" распределения растягивающих и сжимающих нормальных напряжений на интерфейсе "модифицированный поверхностный слой (или напыленная тонкая пленка)подложка". Об этом свидетельствуют и результаты [88], где показано, что создать в напыленных тонких пленках наноструктуру размером 10...20 нм можно только в условиях специально подготовленной подложки, в частности, путем ее ионной имплантации. Это объясняется в [88] эффектом "шахматного" распределения растягивающих и сжимающих нормальных напряжений на интерфейсе "напыленная пленка-модифицированная подложка".

Конечно, пока недостаточно известных экспериментальных данных для однозначного заключения о механизмах измельчения структуры материалов различной природы при их ИПД в различных условиях нагружения. Подходы неравновесной термодинамики акцентируют внимание на принципиально важную роль в измельчении структуры размеров локальных зон гидростатического растяжения, где происходят локальные структурные превращения материала в ходе его ИПД.

3.5. Мезомеханика диспергирования кристаллической и дефектной подсистем при интенсивной пластической деформации без нарушения сплошности

Как отмечалось выше, основной механизм интенсивной пластической деформации твердых тел связан с формированием в них мезополосовых структур, в которых ламели кристаллического материала чередуются с мезополосами дефектной фазы. Согласно [6], в нагруженном твердом теле на интерфейсе кристаллической и дефектной фаз возникает периодическая модуляция растягивающих и сжимающих нормальных и касательных напряжений. Они создают периодическую модуляцию кривизны интерфейса, которая обусловливает развитие фрагментации кристаллических ламелей. Данный релаксационный процесс фрагментации кристаллических ламелей обусловливает локальные эффекты изменения формы материала ламелей. Динамическая теория таких процессов разработана в [89] на основе калибровочной теории дефектов в неоднородно деформируемых средах со структурой. При этом особое внимание в [89] уделяется границам раздела в структурно неоднородной среде.

Рассмотрим произвольную границу раздела в структурно неоднородной среде со скачком вектора смещений $\partial \overline{u}$. Это может быть граница зерен в поликристалле, межфазная граница в гетерофазных или композиционных материалах, интерфейс между полосой локализованной деформации и сопряженной с ней ламелью кристаллического материала. При распространении вдоль интерфейса пластического потока его плотность J и соответствующая плотность деформационных дефектов α описываются уравнениями [89]:

$$\frac{1}{\tilde{c}^{2}}\frac{\partial^{2}J_{\alpha}^{\mu}}{\partial t^{2}} - \frac{\partial^{2}J_{\alpha}^{\mu}}{\partial x_{\nu}^{2}} = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial \ln u_{\alpha}(x,l)}{\partial x_{\mu}} - \frac{1}{E}\frac{\partial \ln u_{\beta}}{\partial x_{\nu}}C_{\alpha\beta}^{\mu\nu} - \frac{1}{E}P_{\nu}^{\beta}C_{\alpha\beta}^{\mu\nu} \right\}, (3.5.1)$$
$$\frac{1}{\tilde{c}^{2}}\frac{\partial^{2}\alpha_{\alpha}^{\mu}}{\partial t^{2}} - \frac{\partial^{2}\alpha_{\alpha}^{\mu}}{\partial x_{\nu}^{2}} = \varepsilon_{\mu\chi\sigma} \left\{ \frac{\partial^{2}\ln u_{\beta}(x,t)}{\partial x_{\chi}\partial x_{\nu}}C_{\alpha\beta}^{\mu\nu} - \frac{\partial P_{\nu}^{\beta}}{\partial x_{\chi}}C_{\alpha\beta}^{\mu\nu} \right\} = (3.5.2)$$

при условии совместности источников:

$$\frac{\partial N_{\mu}}{\partial t} + \varepsilon_{\mu_{lm}} \frac{\partial M_m}{\partial x_l} = 0, \qquad (3.5.3)$$

где M – правая часть выражения (3.5.1), N – правая часть выражения (3.5.2), u(x,t) – неупругие смещения в волне неупругой локализованной деформации; $\mathcal{E}_{\mu lm}$ – символ Леви-Чевиты, $v_{\mu} = \frac{\partial \ln u_{\mu}}{\partial t}$ – скорость упругой деформации сре-

ды с дефектами, $\sigma^{\alpha}_{\mu} = \frac{\partial \ln u_{\nu}}{\partial x_{\beta}} \frac{C^{\mu\nu}_{\alpha\beta}}{E}$ – упругие напряжения в такой среде, \widetilde{C} –

скорость распространения фронта пластического возмущения, $P^{\mu}_{\alpha}(x,t)$ – пластическая часть дисторсии, $C^{\mu\nu}_{\alpha\beta}$ – упругие константы.

Выделим на интерфейсе некоторую область длиной L и шириной 2δ. Общую систему координат выберем так, что ось z направлена вдоль L, а координаты x,у изменяются в пределах ширины области. Согласно [89], распределение пластического потока на расстоянии r<L в такой локальной области имеет вид:

$$\overline{J} = \frac{b_1 - b_2}{4\pi} \chi(s, t) \overline{b}(s, t) (\ln \frac{2L}{r} - 1) - \nabla f, \qquad (3.5.4)$$

где \overline{b} – вектор бинормали в локальной системе координат, χ – изменение кривизны области (изменение кривизны оси области), обусловленное внешней нагрузкой, S – текущее значение длины области, b_1, b_2 – модули "вектора Бюргерса" объемной трансляционной и приповерхностной или ротационной несовместности, соответственно, ∇f – градиентная часть потока, обусловленная сторонними источниками.

Пространственно-временные изменения формы области E=(s,t), в которой распространяется пластический поток, могут быть найдены из уравнения:

$$\overline{J} = \frac{\partial E(x,t)}{\partial t}.$$
(3.5.5)

Используя выражение (3.5.4) для \overline{J} и сделав замену $t' \rightarrow t \frac{b_1 - b_2}{4\pi} (\ln \frac{2L}{r} - 1)$, получим:

$$\frac{\partial \overline{E}(s,t)}{\partial t} = \chi \overline{b} - \frac{4\pi}{(b_1 - b_2)(\ln\frac{2L}{r} - 1)} \nabla f . \qquad (3.5.6)$$

Из (3.5.6) следует, что при больших скоростях пластического потока определяющую роль в формоизменении играет завихренность пластического потока, связанная с величиной кривизны χ интерфейса, а при малых скоростях – градиентное слагаемое в (3.5.6). Поскольку локальная кривизна вызывает в кристаллической ламели сильное возрастание внутренней энергии, происходит фрагментация ламели с заполнением границ между фрагментами дефектной фазой. Данный релаксационный процесс вызывает измельчение структуры и сопровождается формированием дисклинационной субструктуры по границам фрагментированной кристаллической ламели. Измельчение структуры в окрестности интерфейса развивается как нелинейный волновой процесс.

При малой скорости пластического потока возрастание кривизны интерфейса на мезомасштабном уровне сопровождается релаксационными процессами на нано- и микромасштабных уровнях: перераспределением в кристаллической фазе дислокаций, развитием квазивязких аккомодационных потоков в условиях сильно возбужденных состояний⁷. Это вызывает увеличение длины волны модуляции кривизны интерфейса и, соответственно, масштаба измельчения структуры в зоне локализованного сдвига.

Другим очень важным параметром, влияющим на масштаб измельчения структуры в условиях ИПД, является ширина кристаллической и дефектной подполос в полосовых структурах.

Оценим физическую ширину области 2δ приграничной деформации, охватываемой потоком \overline{J} . Из (3.5.4) при J=0 имеем:

$$\delta \cong L \exp\left[-\frac{4\pi(\nabla f\overline{b})}{\chi(b_1 - b_2)}\right].$$
(3.5.7)

Из (3.5.7) видно, что для обеспечения малых значений δ прежде всего должна быть мала протяженность L полосы локализованного сдвига. Учитывая, что локальное структурное или структурно-фазовое превращение при пластическом сдвиге может происходить только в клетках "шахматной доски" на интерфейсе, где возникают зоны гидростатического растяжения, необходимым условием измельчения структуры при ИПД является максимально возможное измельчение клеток "шахматного" распределения растягивающих и сжимающих нормальных напряжений на границе раздела "кристаллическая ламель – дефектная фаза". Это, в свою очередь, означает необходимость формирования при ИПД максимально тонких кристаллических и дефектных подполос, поскольку их толщина линейно связана с размером клеток "шахматного" распределения растягивающих и сжимающих напряжений на интерфейсе [6].

Измельчению структуры способствует увеличение градиентной составляющей $(\nabla f \overline{b})$ локализованного сдвига, вызываемой сторонними источниками.

⁷ Имеются в виду квазивязкие потоки, которые связаны с массопереносом в зонах атом-вакансионных состояний, возникающим при молярном объеме $v=v_5$ на рис. 3.1. Они возникают в условиях сильно выраженной локальной кривизны в кристалле [57] и могут обусловливать квазивязкое пластическое течение типично хрупких материалов [90]. В литературе их некорректно связывают с потоками точечных дефектов. В физической мезомеханике их описывают в терминах массопереноса нанокластеров различных атомных конфигураций, подчеркивая специфичность неравновесного термодинамического потенциала Гиббса при $v=v_5$ [91].

Она связана с неоднородностью распределения внутренних напряжений, возникновением локальных моментных напряжений и, естественно, способствует развитию локальной завихренности пластического потока.

Разность $(b_1 - b_2)$ отражает соотношение эффективных "векторов Бюргерса" трансляционного аккомодационного сдвига, генерируемого кривизной интерфейса, и встречного ротационного скольжения, связанного с "реакцией опоры". Если эта разность велика, то трансляционный сдвиг может глубоко проникать в кристаллическую ламель, что способствует укрупнению фрагментов в мезовихрях. Это имеет место в мягких материалах. В высокопрочных материалах встречные напряжения при генерации трансляционного сдвига велики, и разность $(b_1 - b_2)$ оказывается малой. Согласно (3.5.7), это способствует измельчению структуры в полосовых структурах при ИПД.

Увеличение кривизны χ интерфейса способствует возрастанию как скорости формоизменения (соотношение 3.5.6), так и ширины фрагментируемой зоны (соотношение 3.5.7). Очевидно, для каждого конкретного материала должна быть своя оптимальная величина кривизны интерфейса в полосовых структурах, обеспечивающая максимальное измельчение его структуры при интенсивной пластической деформации.

3.6. Экспериментальное исследование мезомеханики измельчения структуры при интенсивной пластической деформации

В литературе известно достаточно много экспериментальных исследований, которые хорошо согласуются с развиваемыми в данной работе представлениями о механизмах измельчения структуры металлических материалов при их интенсивной пластической деформации. Рассмотрим основные из них.

В работах [57,92] проведено систематическое экспериментальное исследование механизмов фрагментации на мезомасштабных уровнях тонких фольг высокочистого алюминия различной толщины при интенсивной пластической деформации. Был использован оригинальный метод ИПД, позволяющий наблюдать развитие фрагментации фольг на мезоуровнях при запредельных степенях ИПД. Крупнозернистые поликристаллические фольги мягкого высокочистого алюминия А999 приклеивали на плоские образцы деформированного прокаткой технического алюминия А7 или титана ВТ1-0 и подвергали знакопеременному изгибу. Образцы *Al* A7 и ВТ1-0 нагружали в упругой области, фольги А999 – в условиях ИПД.

Клеевое соединение фольги А999 с упругодеформируемой подложкой создавало условие гидростатического сжатия ее обратной стороны. На лицевой свободной поверхности фольги наблюдали трехмерное развитие механизмов деформации на мезомасштабных уровнях по мере увеличения степени ИПД. Изменение толщины фольги позволяло выявить ее влияние на масштабы фрагментации материала при интенсивной пластической деформации.

Полученные в [57,92] результаты полностью подтвердили предсказания многоуровневого подхода физической мезомеханики и неравновесной термодинамики о механизмах фрагментации полосовых структур в условиях ИПД.

3.6.1. Необходимость проведения ИПД в условиях гидростатического сжатия для предотвращения развития пористости в сильно неравновесном материале

На рис. 3.10 приведены картины пористости, возникающей на лицевой стороне фольг различной толщины [92]. При толщине фольги 150 мкм развитие пористости при ИПД приводит к полной деградации структуры материала, рис. 3.10, *а*. Согласно [92], эффект распада кристаллической структуры деформируемого твердого тела может быть связан только с положительным значением неравновесного термодинамического потенциала Гиббса. Представленный на рис. 3.10, a результат является убедительным экспериментальным подтверждением изменения знака F(v) в области больших значений молярного объема в локальных зонах гидростатического растяжения, предсказанного поведением кривой F(v) на рис. 3.1.



Рис. 3.10. Влияние толщины h фольги на развитие пористости на ее лицевой стороне при ИПД по данным [92]; h=150 (a) и 35 мкм (б,в)



Уменьшение толщины фольги усиливает влияние ее гидростатического сжатия со стороны клеевого соединения, и пористость резко уменьшается,

рис. 3.10,*б*,*в*. При толщине 35 мкм на лицевой стороне наблюдается слабо выраженная микропористость и нанопористость на поверхности экструдированной твидовой структуры, рис. 3.10,*в*.

На обратной стороне всех исследованных фольг пористость полностью отсутствует.

3.6.2. Влияние толщины фольги на масштаб ее фрагментирования на мезомасштабных уровнях

В экспериментах [92] при ИПД на обратной стороне фольг не возникал трехмерный деформационный рельеф. При отклеивании фольг внутренние напряжения формировали на полированной обратной стороне фрагментированную мезосубструктуру, масштаб которой представлен в таблице.

Таблица 3.1. Масштаб мезосубструктуры в фольгах различной толщины

No	Толщина фольги, мкм	Размер фрагментов, мкм	Число циклов
1	130	3000	8×10 ⁵
2	90	1000-1500	2.9×10^{6}
3	35	10	2.9×10^{6}

Из таблицы 3.1. видно, что уменьшение толщины фольги приводит к уменьшению размеров фрагментов в ее мезосубструктуре. Наиболее резкое уменьшение масштаба наблюдается в самых тонких фольгах.

В связи с этим отметим работу [7], где исследовали эффекты фрагментации напыленных тонких пленок при растяжении или знакопеременном изгибе. Были изучены различные комбинации "пленка-подложка", толщина пленок варьировалась в пределах 0.1...1.0 мкм. Размеры фрагментов, естественно, зависят от конкретной комбинации элементов в композиции "пленка-подложка" и толщины пленки. Но все масштабы фрагментации находятся в микронном или субмикронном диапазоне.

3.6.3. Наномасштабный диапазон фрагментирования структуры материала при ИПД

Известные в литературе данные свидетельствуют, что наномасштабный диапазон измельчения структуры удается достигнуть в очень тонких поверхностных слоях субмикронного диапазона или в полосовых структурах после очень больших степеней ИПД. Так, при обработке ударным ультразвуком поверхностных слоев металлических материалов в них возникает наноструктура в интервале 5...100 нм [83,84,93-95]. В качестве примера такая наноструктура поверхностного слоя высокохромистой стали ЭК-181, полученная в результате его обработки ударным ультразвуком, представлена на рис. 3.9 [83].

Высокодисперсная наноструктура с размером структурных элементов 10...20 нм достигается при наноструктурировании поверхностных слоев ионными пучками [95,96], при кручении под давлением на наковальнях Бриджмена [74,97], в мезополосовых структурах [42]. Во всех перечисленных случаях процесс измельчения структуры развивается в условиях изгиба тонких подполосовых структур, фрагментация которых приводит к образованию наноструктуры. Такой процесс фрагментации на мезомасштабном уровне качественно подобен известной фрагментации в деформируемом кристалле на микромасштабном уровне. Только в последнем случае границы фрагментов формируются из вертикальных стенок одноименных дислокаций. В случае наноструктурирования границы между разориентированными наноструктурными фрагментами формируются в виде дефектной фазы. Данный процесс происходит как структурнофазовое превращение в тех зонах изогнутых кристаллических подполос, которые находятся в состоянии гидростатического растяжения (эффект "шахматной доски" интерфейса двух разнородных сред [6]). После завершения ИПД дефектная фаза на границах разориентированных нано-фрагментов может приобретать структуру дисклинаций. Дисклинационная структура границ в наноструктурных материалах экспериментально подтверждается в работах [74,77].

Наглядным подтверждением определяющей роли зон гидростатического растяжения и сжатия в межфазном взаимодействии на интерфейсах разнородных сред являются результаты исследования мезомеханики межфазного взаимодействия на интерфейсе "тонкая пленка Cu – подложка Si" при повышенных температурах [98]. Неравновесная тонкая пленка Сu наносилась методом магнетронного распыления на кремниевую подложку. Между пленкой и подложкой был сформирован промежуточный подслой Cr, предотвращающий возникновение интерметаллида Cu_3Si на всем протяжении интерфейса Cu-Si и сильно изменяющий распределение напряжений на интерфейсе. Система "пленка-подложка" может служить моделью рассматриваемого в данной работе механизма наноструктурирования: напыленная пленка Cu имитирует "дефектную фазу", а монокристаллическая кремниевая подложка – "кристаллическую фазу" объемного материала в условиях ИПД.

Вследствие сильного различия КТР пленки и подложки в процессе нагрева трехслойной композиции в кремниевой подложке возникают напряжения растяжения + изгиба, а в пленке развиваются сжимающие напряжения. Их релаксация проявляется как в эффекте фрагментации кремниевой подложки, так и в образовании на поверхности пленки регулярной системы выступов экструдированного материала, имеющих "шахматное" распределение, рис. 3.11,*а*. Согласно данным

рентгеновской дифракции, периодические выступы представляют собой силицид меди *Cu₃Si*.

Вертикальное сечение кристаллита Cu_3Si представлено на рис. 3.11,6. На рис. 3.11,6 показана только нижняя часть кристаллита Cu_3Si , которая заполнила сильно разориентированную границу между фрагментами поверхностного слоя Si; верхняя часть экструдированного кристаллита Cu_3Si разрушилась в ходе проведения исследований методом дисперсионного рентгеновского микроанализа. Видно, что кристаллит силицида меди имеет пирамидальную форму и проникает глубоко внутрь подложки (~ 3 мкм), обусловливая ее фрагментацию. Очень важно, что периодическое формирование кристаллитов Cu_3Si связано с массопереносом меди в изогнутую подложку в поле максимальных касательных напряжений, а не с ее фронтальной диффузией. Согласно теории [6], процесс массопереноса через интерфейс "пленка – подложка" может происходить только в локальных зонах гидростатического растяжения, где возможны локальные структурно-фазовые превращения. Такие зоны на интерфейсе двух разнородных сред периодически распределены в форме "шахматной доски".





Рис. 3.11. Изменение структуры в трехслойной композиции Si-Cr-Cu при ее нагреве до 823 К; а – "шахматное" распределение экструдированных кристаллов силицида меди на поверхности тонкой пленки Сu; б – вертикальное сечение кристаллита силицида меди, интрудированного в подложку кремния; дисперсионный рентгеновский микроанализ [98]

Таким образом, все рассмотренные выше экспериментальные данные убедительно подтверждают основные положения мезомеханики наноструктурирования кристаллического материала в условиях ИПД:

- полосовые структуры двух сопряженных подсистем кристаллических и дефектных фаз в условиях ИПД испытывают изгиб и фрагментируются;

- локальные области фрагментации связаны с зонами гидростатического растяжения, которые возникают на интерфейсе двух разнородных сред в полях внешних воздействий;

- в случае плоского интерфейса двух сред в однородном внешнем поле может проявляться периодический характер фрагментации, связанный с

эффектом "шахматного" распределения на интерфейсе зон гидростатического растяжения;

- границы между разориентированными фрагментами кристаллических подполос заполнены дефектной фазой; их формирование в процессе ИПД происходит как структурно-фазовое превращение кристаллической структуры в локальных зонах гидростатического растяжения в поле изгибающих напряжений.

3.7. О нижнем пределе измельчения структуры при интенсивной пластической деформации

В физической мезомеханике элементарным механизмом пластической деформации является не сдвиг, а "сдвиг+поворот". Другими словами, все пластические сдвиги на различных структурно-масштабных уровнях развиваются в поле поворотных моментов. Отсюда следует, что в рамках многоуровневого подхода наряду с иерархией масштабов сдвигов необходимо рассматривать и иерархию масштабов поворотных мод деформации. Это приводит к принципиально важному следствию о неизбежности развития в деформируемом твердом теле фрагментации материала во всей иерархии структурно-масштабных уровней пластического течения.

Впервые фрагментация материала как механизм его пластической деформации была обнаружена и подробно исследована в шейке образца перед его разрушением [28]. Теория фрагментации интенсивно разрабатывалась в ленинградской школе физики пластичности и прочности на основе теории дисклинаций [25,29]. В мезомеханике данный механизм деформации исследуется во всем объеме деформируемого образца на различных структурно-масштабных уровнях [27,99]. Развивается концепция, что фрагментация деформируемого твердого тела играет фундаментальную роль в стадийности кривой "напряжениедеформация", формировании стадии предразрушения, определяет нижний предел измельчения кристаллической структуры материала при его интенсивной пластической деформации. Остановимся на этом подробнее.

Первая стадия фрагментации, характеризуемая неразориентированными границами раздела в дефектной подсистеме, связана со стадией сильного линейного упрочнения на кривой σ - ε . Множественное скольжение, фрагментируя материал на мезомасштабном уровне, генерирует мощное поле внутренних моментных напряжений. Согласно [60], в условиях стесненных поворотов внутренние моментные напряжения дают значительный вклад в деформационное упрочнение деформируемого материала.

Вторая стадия фрагментации является развитием ее первой стадии, когда между фрагментами формируются разориентированные границы раздела. Дан-

ный процесс сопровождается релаксацией близкодействующих моментных напряжений, что развивается на параболической стадии кривой σ - ε .

Третья стадия фрагментации связана с развитием в деформируемом твердом теле мезополос локализованной деформации, которые обусловливают релаксацию дальнодействующих моментных напряжений. Это происходит на стадии слабого линейного упрочнения кривой σ - ε . Поворотные моды деформации самосогласуются на этой стадии на двух масштабных уровнях, и их вклад в деформационное упрочнение оказывается очень малым.

В условиях растяжения образца при определенной его степени происходит стационарная макролокализация пластического течения. Возникают две макрополосы локализованной деформации, самосогласованные по схеме диполя или креста, и развивается шейка. Многоуровневый процесс деформации в шейке подробно изучен в [58] и теоретически описан в [8]. Он завершается макрофрагментацией образца и его разделением на две части.

Однако если интенсивную пластическую деформацию проводить в условиях гидростатического сжатия, то стационарную макролокализацию деформации и образование шейки можно предотвратить. В этих условиях третью стадию фрагментации материала, связанную с развитием мезополосовых структур, можно распространить на весь объем деформируемого образца и вызвать его фрагментацию на более низких масштабных уровнях, включая нано. В основе данного механизма лежит фрагментация изогнутых полосовых структур локализованной пластической деформации с образованием между фрагментами разориентированных границ раздела. Схема ИПД при этом исключает условия возникновения стационарной макролокализации, образования шейки и разрушения материала.

Все известные методы ИПД хорошо согласуются с предлагаемой схемой пластического течения. В качестве иллюстрации на рис. 3.12 представлена картина дисторсии координатной сетки, нанесенной на внутренние поверхности составных образцов прямоугольной формы промышленного алюминиевого сплава 6061, после его частичной равноканальной угловой экструзии [100]. Из рис. 3.12 видно, что поперечные линии координатной сетки претерпели в экструдированной части образца сильный изгиб, стали иметь угол наклона к оси образца около 28°, а их длина удвоилась. Именно такая схема формирования мезополосовых структуры. Размер структурных элементов в субмикрокристаллических материалах обычно составляет 200...300 нм, что соответствует поперечному размеру кристаллической структуры при интенсивной пластической деформации связано с первой стадией формирования мезополосовых структур, которые соответствуют молярному объему $v=v_2$ на рис. 3.1 и представлены на рис. 3.2,*a*.



Для формирования наноструктуры при ИПД необходимо создавать полосовые структуры с молярным объемом v_3 , представленные на рис. 3.2, *б*. В таких полосовых структурах, согласно [42], большую долю составляет дефектная фаза и очень низкая структурная устойчивость материала в связи с близостью неравновесного термодинамического потенциала Гиббса к нулю. Именно в таком состоянии в материале может квазивязко экструдироваться твидовая структура (рис. 3.10, *в*) или сверхглубокая холодная прокатка осуществляется в режиме сверхпластичности. Нанофрагментация таких полосовых структур происходит как неравновесный структурно-фазовый переход, при котором дефектная фаза обеспечивает разориентацию нанофрагментов в десятки градусов.

С термодинамической стабильностью структуры материала связаны и установленные в [74,97] зависимости минимального размера зерен, достигаемого при кручении на наковальнях Бриджмена, от нормированной на модуль сдвига твердости и температуры плавления материала. Материал в наноструктурном состоянии предельно термодинамически нестабилен. Если в таком состоянии не обеспечить гидростатическое сжатие при ИПД, материал испытывает деструкцию, представленную на рис. 3.10,*a*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Панин В.Е. Синергетические принципы физической мезомеханики // Физ. мезомех. 2000. Т.3. №6. С. 5-36.
- Панин В.Е., Гриняев Ю.В. Физическая мезомеханика новая парадигма на стыке физики и механики деформируемого твердого тела // Физ. мезомех. – 2003. – Т.6. – №4. – С. 9-36.
- 3. Панин В.Е., Панин Л.Е. Масштабные уровни гомеостаза в деформируемом твердом теле // Физ. мезомех. 2004. Т.7. №4. С. 5-23.

- 4. Панин В.Е., Панин А.В. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твердом теле // Физ. мезомех. – 2005. – Т.8. – №5. – С. 7-15.
- 5. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. І. Физические основы многоуровневого подхода // Физ. мезомех. – 2006 – Т.9. – №3. – С.9-22.
- 6. Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Неравновесная термодинамика деформированного твердого тела как многоуровневой системы. Корпускулярноволновой дуализм пластического сдвига // Физ. мезомех. – 2008. – Т.11. – №2. – С. 9-30.
- 7. Панин В.Е., Панин А.В., Сергеев В.П. и др. Эффекты скейлинга в структурно-фазовой самоорганизации на интерфейсе "напыленная тонкая пленка – подложка" // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10. – №3. – С. 9-21.
- Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Панин А.В. Полевая теория многоуровневого пластического течения в шейке деформируемого твердого тела // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10. – №5. – С. 5-16.
- Панин В.Е., Моисеенко Д.Д., Максимов П.В., Панин А.В. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. III. Неупругий предвестник зарождения пластического сдвига // Физ.мезомех. – 2006. – Т.9. – №5. – С. 5-15.
- Панин Л.Е., Панин В.Е. Эффект "шахматной доски" и процессы массопереноса в интерфейсных средах живой и неживой природы // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10. – №6. – С. 5-20.
- 11. Ухтомский А.А. Собрание сочинений. Л.: Изд. ЛГУ, 1954. Т.5. С. 224-288.
- 12. Анохин П.К. Очерки по физиологии функциональных систем. М.: Медицина, 1975. 446 с.
- 13. Панин Л.Е. Детерминантные системы в физике, химии, биологии. Новосибирск: Сиб. Унив. Изд., 2006. – 200 с.
- 14. Садовский М.А. Естественная кусковатость горной породы // Докл. АНСССР. 1979. Т.247. №4. С. 829-831.
- Гольдин С.В. Макро- и мезоструктуры очаговой области землетрясения // Физ. мезомех. – 2005. – Т.8. – №1. – С. 5-14.
- Леонтович М.А. О свободной энергии неравновесного состояния. // ЖЭТФ. - 1938. - Т.8. - №7. - С. 844-854.
- 17. Hohenberg P.C., Shraiman B.I. Chaotic behavior of an extended system // Physica D. 1989. V.37. P. 109-115.
- Наймарк О.Б., Баяндин Ю.В., Леонтьев В.Ф., Пермяков С.Л. О термодинамике структурно-скейлинговых переходов при пластической деформации твердых тел // Физ. мезомех. – 2005. – Т.8. – №5. – С. 23-29.

- Naimark O.B. Defect induced transitions as mechanisms of plasticity and failure in multifield continua // Advances in Multifield Theories of Continua with Substructure // Ed. G.Capriz, P.Mariano.-Boston: Birnhäuser, 2004. – P. 75-114.
- 20. Psakhie S.G., Zolnikov K.P., Kryzhevich D.S. Elementary atomistic mechanism of crystal plasticity // Phys. Letters. 2007. A367. P. 250-253.
- 21. Ван Бюрен Дефекты в кристаллах. М.: Изд.Иностр.Лит., 1962. 584 с.
- 22. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974. 496 с.
- Хирш Г. Распределение дислокаций и механизмы упрочнения в металлах. Структура и механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1967. – С. 42-74.
- 24. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. – Киев: Наукова думка, 1975. – 315 с.
- 25. Лихачев В.А., Хайров Р.Ю. Введение в теорию дисклинаций. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. 183 с.
- 26. Смирнов Б.И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, Ленинград. Отд., 1981. 235с.
- 27. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. Новосибирск: Наука, 1985. 229 с.
- Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
- 29. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Л.: Наука, 1986. 223 с.
- 30. Панин В.Е., Дударев Е.Ф., Бушнев Л.С. Структура и механические свойства твердых растворов замещения. М: Металлургия, 1971. 208 с.
- Конева Н.А., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации // Структурные уровни пластической деформации и разрушения / Под ред. В.Е. Панина. – Новосибирск: Наука, 1990. – 252 с.
- 32. Константинова Т.Е. Мезоструктура деформированных сплавов. Донецк: Изд-во Донецкого физ.-тех. ин-та НАНУ, 1997. 170 с.
- Штремель М.А. Прочность сплавов. II Деформация. М: МИСиС, 1997. 527 с.
- Hansen N. New Discoveries in Deformed Metals // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2001. –V.32A. – P. 2917-2933.
- 35. Носкова Н.И. Механизмы деформации и разрушения нанокристаллических материалов по результатам исследования методом IN SITU // В кн. Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов. Т.І / Под ред. В.В. Устинова и Н.И. Носковой. – Екатеринбург: УРО РАН, 2005. – С. 166-182.

- 36. Noskova N.I., Mulyukov R.R. Submicrocrystalline and Nanocrystalline Metals and alloys. Ekaterinburg: UrO RAS, 2003. 269 p.
- Козлов Э.В., Жданов А.Н., Конева Н.А. Механизмы деформации и механические свойства наноматериалов // Физ. мезомех. 2007. Т.10. №3. С. 95-103.
- Коротаев А.В., Тюменцев А.Н. Пинжин Ю.П. Активация и характерные типы дефектных субструктур мезоуровня пластического течения высокопрочных материалов // Физ. мезомех. – 1998. – Т.1. – №1. – С. 23-35.
- Тюменцев А.Н., Литовченко И.Ю., Пинжин Ю.П. Новый механизм локализации деформации в аустенитных сталях. І. Модель неравновесных фазовых (мартенситных) превращений в полях высоких локальных напряжений // ФММ. – 2003. – Т.90. – №2. – С. 86-95.
- Тюменцев А.Н., Литовченко И.Ю., Шевченко Н.В. и др. Дисторсии кристаллической решетки при формировании полос локализации деформации механизмами прямых плюс обратных мартенситных превращений // ФММ. – 2006. – Т.101. – №3. – С. 323-329.
- 41. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М: Логос, 2000. 272 с.
- 42. Панин В.Е., Строкатов Р.Д. Динамика мезоскопической структуры и сверхпластичность аустенитных сплавов // В кн. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / Под ред. В.Е. Панина – Новосибирск: Наука, 1995. – С. 208-240.
- 43. Панин В.Е., Панин А.В., Моисеенко Д.Д. и др. Эффект "шахматной доски" в распределении напряжений и деформаций на интерфейсах в нагруженном твердом теле // Доклады Академии Наук. 2006. Т.409. №5. С. 606-610.
- Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В., Моисеенко Д.Д. Природа локализации пластической деформации твердых тел // ЖТФ. – 2007. – Вып.8. – С. 62-69.
- 45. Суховаров В.Ф. Прерывистое выделение фаз в сплавах. Новосибирск: Наука, 1983. 168 с.
- 46. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Хон Ю.А., Елсукова Т.Ф. Атом-вакансионные состояния в кристаллах // Изв. вузов. Физика. 1982. Т.25. №12. С. 5-28.
- 47. Панин В.Е. Новая область физики твердого тела // Изв. вузов. Физика. 1987. Вып.30. №1. С. 3-8.
- 48. Егорушкин В.Е., Панин В.Е., Савушкин Е.В. и др. Сильновозбужденные состояния в кристаллах // Изв. вузов. Физика. – 1987. – Т.30. – №1. – С. 9-33.
- 49. Zangwill A. Physics of surfaces. Cambridge: Cambridge University Press, 1988. 536 p.
- 50. Васильев М.А. Структура и динамика поверхности переходных металлов. Киев: Наукова думка, 1988. – 284 с.
- 51. Панин В.Е. Физическая мезомеханика поверхностных слоев твердых тел // Физ. мезомех. 1999. Т.2. №6. С. 5-23.
- 52. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М: Металлургия, 1982. 374 с.
- 53. Ениколопов Н.С. Химическая физика и новые явления в процессах образования и переработки полимеров // В кн. Материалы международного симпозиума по химической физике. М.: 1981. С. 83-86.
- 54. Котов Ю.А., Яворский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // ФХОМ. 1978. №4. С. 24-29.
- 55. Буруев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.
- 56. Eftaxias K., Panin V.E., Deryugin Ye.Ye. Evolution-EM signals before earthquakes in terms of mesomechanics and complexity // Tectonophysics. – 2007. – T.431. – C. 273-300.
- 57. Панин В.Е., Елсукова Т.Ф., Егорушкин В.Е. и др. Нелинейные волновые эффекты солитонов кривизны в поверхностных слоях поликристаллов высокочистого алюминия при знакопеременной интенсивной пластической деформации. І. Эксперимент // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10. – №6.– С. 21-32.
- 58. Деревягина Л.С., Панин В.Е., Гордиенко А.И. Самоорганизация пластических сдвигов в макрополосах локализованной деформации в шейке высокопрочных поликристаллов и ее роль в разрушении материала при одноосном растяжении // Физ. мезомех.– 2007.– Т.10.– №4.– С. 59-71.
- Панин В.Е., Панин А.В., Моисеенко Д.Д. и др. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. П. Явление взаимного проникновения частиц разнородных твердых тел без нарушения сплошности под воздействием концентрированных потоков энергии // Физ. мезомех. – 2006. – Т.9. – №4. – С. 5-13.
- Смолин И.Ю., Макаров П.В., Бакеев Р.А. Обобщенная модель упругопластической среды с независимыми пластическими поворотами // Физ. мезомех. – 2004. – Т.7. – Спец. вып. – Ч.1. – С. 89-92.
- 61. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Елсукова Т.Ф. и др. Структурные уровни деформации твердых тел // Изв. вузов. Физика. – 1982. – Вып. 25. – № 6. – С. 5-27.
- 62. Панин В.Е., Елсукова Т.Ф., Елисеева М.К. и др. Движение зерен как целого при пластической деформации поликристаллов // Поверхность, физика, химия, механика. 1983. №5. С. 138-141.

- Панин В.Е., Елсукова Т.Ф., Новоселова Е.М. и др. Эффект локализации деформации у границ зерен при ползучести поликристаллов // Доклады АНСССР. – 1990. – Т.310. – №1. – С.78-83.
- 64. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Елсукова Т.Ф. и др. Неоднородность распределения напряжений и движение зерен как целого в деформируемом поликристалле // Доклады АНСССР. 1989. Т.309. №2. С. 356-359.
- 65. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, 1994. 232 с.
- 66. Segal V.M. Materials processing by simple shear // Mater. Sci. Eng. A. 1995. V.197. №2. P.157-164.
- 67. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 222 с.
- 68. Гусев А.И Наноматериалы, наноструктуры, Нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. – 410 с.
- Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001. 229 с.
- 70. Nanomaterials by Severe Plastic Deformation/Ed. By M.J. Zehetbauer, R.Z. Valiev – Weinheim: Wiley – VCH, 2004. – 840 p.
- Андриевский Р.А., Рагуля Ф.В. Наноструктурные материалы. АСАДЕ-МА, 2005. – 179 с.
- Salishchev G.A., Zaripova R., Galeev R., Valiakhmetov O. Nanocrystalline structure formation during severe plastic deformation in metals and their deformation behavionr // Nanostructured Materials. – 1994. – V.6. – P. 913-916.
- 73. Чувильдеев В.Н., Копылов В.И. Предел измельчения зерен при РКУдеформации // Изв. РАН. Металлы. – 2003. – №5. – С. 26-41.
- 74. Синтез и свойства нанокристаллических структурных материалов / Под ред. А.Д. Коротаева. Томск: Из-во Том. ун-та, 2007. 386 с.
- 75. Иванова В.С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. М.: САЙНС-ПРЕСС, 2005. 205 с.
- Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М: МИФИ, 2005. – 52 с.
- 77. Тюменцев А.Н., Коротаев А.В., Пинжин Ю.П. Высокодефектные структурные состояния, поля локальных внутренних напряжений и кооперативные механизмы мезоуровня деформации и переориентации кристалла в наноструктурных металлических материалах // Физ. мезомех. – 2004. – Т.7. – №4. – С. 35-54.
- 78. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P. et al. Structural Models and Mechanisms for the Formation of High-Energy Nanostructures under Severe

Plastic Deformation / Ed. By M.J. Zehetbauer, R.Z. Valiev – Weinheim: Wiley – VCH, 2004. – P. 381-386.

- 79. Dobatkin S.V., Zrnik J., Matuzic I. Nanostructures by Severe plastic deformation of steels: Advantage and problems // Metallurgia. 2006. V.45. P. 313-321.
- Глезер А.М. Поздняков В.А. Условия формирования различных дефектных структур в процессе больших пластических деформаций // Деформация и разрушение материалов. – 2005. – №4. – С. 9-15.
- Лотков А.И., Батурин А.А., Гришков В.Н. и др. О возможной роли дефектов кристаллического строения в механизмах нанофрагментации зеренной структуры при интенсивной холодной пластической деформации металлов и сплавов // Физ. мезомех. 2007. Т.10. №3. С. 67-79.
- 82. Алехин О.В., Алехин В.П. Физические закономерности деформации поверхностных слоев материалов и получение нанокристаллического состояния // Сб. "Деформация & разрушение материалов и наноматериалов" / Под ред. ак. О.А. Банных – Москва: Interkontakt Nauka, 2007. – С. 31-35.
- Панин А.В., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В. и др. Формирование нанокристаллической структуры в поверхностных слоях стали ЭК-181 в процессе ультразвуковой обработки // Физ. мезомех. – 2009. – Т.12. – №2. – С. 83-94.
- 84. Малыгин Г.А. Кинетический механизм образования фрагментированных дислокационных структур при больших пластических деформациях // ФТТ – 2002. – Т.44. – Вып.11. – С. 1979-1986.
- Васильев Л.С., Ломаева С.Ф. О пределе измельчения металлов методом механического диспергирования // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т.10. – С. 13-22.
- Kim H.S., Estrin Yu. Microstructural modeling of equal channel angular pressing for producing ultrafine grained materials // Mater. Sci. Eng. A. – 2005. – V.410-411. – P. 285-289.
- Panin V.E., Moiseenko D.D., Zhevlakov A.L., Maksimov P.V. Nucleation of Mesoscopic Localized Deformation Bands at the Surface Layer-Substrate Interface and Their Propagation in the Bulk of a Loaded Solid // Tech. Phys.Letters. 2008. V.34. №3. P. 190-192.
- 88. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. и др. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий – эффективный способ упрочнения современных конструкционных и инструментальных материалов // ФММ. – 2007. – Т.104. – №6. – С. 650-660.
- Егорушкин В.Е. Калибровочная динамическая теория дефектов в неоднородно деформируемых средах со структурой. Поведение границы раздела // Изв. вузов. Физика. 1990. Т.33. №2. С. 51-68.

- 90. Регель В.Р., Акчурин М.Ш. Влияние структуры и свойств приповерхностного слоя на механические свойства кристалла в целом // Дефекты в сегнетоэлектриках. Л.:Наука, 1981. С. 88-96.
- 91. Панин В.Е., Панин А.В. Фундаментальная роль наномасштабного структурного уровня пластической деформации твердых тел // МиТОМ. 2006. №12. С. 5-10.
- 92. Панин В.Е., Елсукова Т.Ф., Ваулина О.Ю. и др. Нелинейные волновые эффекты солитонов кривизны в поверхностных слоях поликристаллов высокочистого алюминия при интенсивной пластической деформации. II. Роль граничных условий, интерфейсов и неравновесности деформированного состояния // Физ. мезомех. – 2008. – Т.11. – №5. – С. 7-26.
- 93. Панин А.В., Клименов В.А., Почивалав Ю.И. и др. Влияние состояния поверхностного слоя на механизм пластического течения и сопротивление деформации малоуглеродистой стали // Физ. мезомех. – 2001. – Т.4. – №4. – С. 85-92.
- 94. Панин А.В. Особенности пластической деформации и разрушения технического титана и малоуглеродистой стали, подвергнутых ультразвуковой обработке // ФММ. – 2004. – Т.98. – №1. – С. 109-118.
- 95. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. и др. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий – эффективный способ упрочнения современных конструкционных и инструментальных материалов // ФММ. – 2007. – Т.104. – №6. – С. 650-660.
- 96. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сунгатулин А.Р. и др. Повышение триботехнических свойств пары трения "сталь 38ХНЗМФА – полиамид ПА66" при поверхностной обработке металлической составляющей композиционными ионными пучками // Физ. мезомех. – 2006. – Т.9. – Спец.вып. – С. 149-152.
- 97. Корзников А.В., Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. О предельных минимальных размерах зерен в наноструктурных металлических материалах, полученных при деформации кручением под давлением // Физ. мезомех. 2006. Т.9. №6. С. 71-74.
- 98. Панин А.В., Шугуров А.Р., Ивонин И.В., Шестериков Е.В. Роль распределения напряжений на границе раздела пленка-(барьерный подслой) в формировании силицидов меди // ФТП. 2010. Т. 44. –Вып. 1. С. 118-125.
- Physical Mesomechanics of Heterogeneous media and computer-aided Design of Materials / Ed. by V.E. Panin.-Cambridge: Cambridge Interscience Publishing., 1998. – 339 p.
- 100. Русин Н.М. Исследование особенностей пластического течения алюминиевых сплавов при равноканальной угловой экструзии // Физ. мезомех. – 2003. – Т.6. – №5. – С. 109-114.

Глава 4. Механизмы влияния поверхностного слоя на пластичность и прочность твердых тел

Влияние состояния поверхностного слоя твердых тел на их механические свойства широко известно. Однако длительное время это влияние связывали только с механическими дефектами поверхности. Так, еще в первые десятилетия XX века в экспериментах академика Иоффе А.Ф. было показано, что растворение в воде поверхностного слоя образца каменной соли существенно повышает его механические характеристики. Это объяснялось растворением внешнего дефектного слоя, который снижал сопротивление деформации кристалла. В реальных условиях нагружения конструкционные материалы подвергаются стресскоррозии, воздействию различных агрессивных сред, механическому повреждению поверхности и др. Поэтому состоянию поверхностного слоя твердых тел всегда придавалось большое значение.

Использование в последние годы приборов нового поколения, обладающих высокой разрешающей способностью и возможностью сканирования протяженных областей исследования, вскрыло разнообразные механизмы локализованного пластического течения в поверхностных слоях деформируемого твердого тела: микрополосы деформации [1,2], выявляемые в просвечивающем электронном микроскопе, мезополосы экструдированного материала [3,4], полосы сдвига [5,6], полосы сброса [7], макрополосы локализованной деформации [8,9]. Рассмотрение поверхностного слоя как самостоятельной подсистемы привело к заключению об ее принципиально важной функциональной роли как синергетического активатора пластической деформации и разрушения. Оказалось, что деформационные процессы в поверхностных слоях твердых тел не только сильно влияют на пределы их текучести и стадии деформационного упрочнения, но и определяют характер разрушения нагруженного материала. Систематические исследования данного вопроса обобщены в обзорах [10-12] и монографии [13]. В данной главе будут рассмотрены особенности деформации и разрушения металлических поликристаллов с упрочненными поверхностными слоями, полученными путем ультразвуковой обработки, поверхностного наводороживания, ионной имплантации и борирования.

4.1. Влияние ультразвуковой обработки поверхностных слоев конструкционных материалов на характер их пластической деформации и разрушения

Ультразвуковая ударная обработка является одним из наиболее эффективных методов поверхностного упрочнения металлов [14-21]. Ультразвуковое воздействие позволяет значительно изменять дислокационную структуру материала, измельчать зерна и субзерна до размеров нано- и субмикронного диапазона, увеличивать углы разориентации и т.д., и, тем самым, существенно влиять на физико-химические, механические и др. свойства металлов и сплавов. Закономерности измельчения зеренной структуры, формирования дислокационной структуры определяются исходным структурным состоянием материала, его фазовым составом, а также температурно-скоростными режимами обработки.

Ультразвуковая обработка заключается в деформировании поверхности образца обрабатывающим инструментом, колеблющимся с ультразвуковой частотой 10...50 кГц. В настоящее время наиболее часто применяют ультразвуковую уфинишную обработку или ультразвуковую ударную обработку. Качественное отличие между ультразвуковой финишной и ультразвуковой ударной обработками заключается в следующем. В процессе ультразвуковой финишной обработки индентор прикреплен непосредственно к стержневому волноводу и колеблется с амплитудой магнитострикционного преобразователя (рис. 4.1,*a*). Амплитуда колебаний магнитострикционного преобразователя составляет ~15 мкм. Деформирующий инструмент диаметром 5 мм прижимается к поверхности обрабатываемой пластины со статической нагрузкой 100 Н.



возбуждения ультразвуковых колебаний Puc. 4.1. Общая схема деформирующем инструменте в процессе ультразвуковой финишной обработки (а) и ультразвуковой ударной обработки (б): 1 – задающий генератор; 2 – промежуточный усилитель; 3 – усилитель мощности; 4 – магнитострикционный преобразователь; 5,6 – ступенчатый и Фурье типа концентраторы продольных колебаний; 7 – преобразователь продольных колебаний; 8 – ультразвуковой волновод резонансной длины; 9,10 – датчики амплитуд смещений и деформаций; 11,12 – усиливающие и регистрирующие блоки; 13 – термопары; 14 – записывающая аппаратура; 15 – частотомер; 16 - деформирующий элемент; 17 - поверхность детали; 18 – стакан [15]

В установке для ультразвуковой ударной обработки рабочий инструмент также состоит из магнитострикционного преобразователя и стержневого волновода, закрепленного в корпусе. Однако к этому корпусу дополнительно прикреплена державка в виде стакана, в торце которого просверлены цилиндрические каналы. В каналы вставлены деформирующие элементы стержневой формы, находящиеся в свободном состоянии (рис. 4.1,*б*). Таким образом, в процессе ультразвуковой ударной обработки амплитуда индентора оказывается существенно выше.

4.1.1. Изменение морфологии поверхности под действием ультразвуковой обработки

Ультразвуковая обработка позволяет в широких пределах изменять геометрию профиля поверхности металлов и их сплавов. Как видно из рис. 4.2, ультразвуковая финишная обработка позволяет сформировать многоуровневую периодическую мезоструктуру с размером выступов 1...1.5 мкм (рис. 4.2,*a*). Детальные исследования с помощью атомно-силового микроскопа (ACM) показали, что крупные складки состоят из более мелких выступов высотой 300 нм (рис. 4.2,*б*). Наряду с формированием зубчатой границы раздела ультразвуковая обработка приводит к существенному измельчению зерна до 200 нм (рис. 4.2,*в*).

Ультразвуковая ударная обработка обусловливает более существенное огрубление поверхностного слоя подложки (рис. 4.2,*г*). Амплитуда складчатого рельефа поверхности составляет до 5...10 мкм, а средний размер зерна в поверхностном слое уменьшается до 50...100 нм (рис. 4.2,*д*,*е*).

4.1.2. Микроструктура, формирующаяся в результате ультразвуковой обработки

Ультразвуковая обработка обеспечивает значительное изменение дислокационной структуры тонкого приповерхностного слоя металлов и их сплавов. Согласно [14], пластическое деформирование под действием ультразвукового инструмента осуществляется в основном скольжением по параллельным плоскостям. Однако сильно развитое поперечное скольжение и высокая подвижность дислокаций приводят к образованию равноосных областей высокой плотности дислокаций, создающих впечатление множественного скольжения. Как видно из рис. 4.3,*a*, в результате ультразвуковой обработки малоуглеродистой стали Ст3 в объеме зерен феррита формируется полосовая структура с шириной полос ~0.5 мкм. Каждая полоса разделена на фрагменты, размеры которых составляют ~0.3 мкм. В объеме фрагментов наблюдается сетчатая дислокационная субструктура со скалярной плотностью дислокаций ρ ~4.5×10¹⁰ см⁻².



Рис. 4.2. Морфология (а, г) и АСМ-изображения (б, в, д, е) поверхности титанового сплава ВТ6, подвергнутого ультразвуковой финишной обработке (а, б, в) или ультразвуковой ударной обработке (г, д, е)



Рис. 4.3. Электронно-микроскопические изображения структуры поверхностного слоя образцов стали СТЗ (а) и технического титана ВТ1-0 (б), подвергнутых ультразвуковой обработке [10]

В результате ультразвуковой обработки в поверхностном слое технического титана ВТ1-0 также формируется полосовая дислокационная субструктура в виде параллельных дислокационных субграниц (рис. 4.3, δ). Расстояние между микрополосами деформации составляет 0.2...0.5 мкм. Материал между микрополосами разделен на фрагменты субмикронных размеров и неравноосной формы, вытянутые в направлении микрополос. Разориентация внутри фрагментированной субструктуры достигает 2...6°. Плотность дислокаций составляет $\rho \sim 10^{11}$ см⁻².

Характер изменения дислокационной структуры в поверхностном слое конструкционных материалов в значительной степени зависит от режима ультразвуковой обработки. Так, ультразвуковая финишная обработка приводит к формированию в поверхностном слое титанового сплава ВТ6 нанокристаллической (~50 нм) структуры (рис. 4.4, а, б). Высокая плотность изгибных экстинкционных контуров различной морфологии свидетельствует о сложном характере изгиба-кручения кристаллической решетки материала. Оценки величины остаточных дальнодействующих полей напряжений данного материала привели к следующим результатам: $\sigma_{\tau}=0.02 \cdot G$ (G – модуль сдвига α -титана). Кольцевой характер микроэлектронограммы, представленной на рис. 4.4,6, подтверждает наноразмерный диапазон зеренной и субзеренной структуры. Анализ микроэлектронограммы выявляет существенное различие интенсивности рефлексов, принадлежащих одной оси зоны. Последнее может указывать как на текстуру формирующейся структуры, так и на ее слоистый характер. А именно, наличие тонкого поверхностного слоя с нанокристаллической структурой и подповерхностных слоев, размер кристаллитов которых непрерывно увеличивается по мере удаления от поверхности.





Рис. 4.4. Электронно-микроскопические изображения структуры поверхностного слоя титанового сплава ВТ6, подвергнутого ультразвуковой финишной (а, б) и ультразвуковой ударной обработкам (в), область 1 — поверхностный слой, область 2 — подповерхностный слой

Ультразвуковая ударная обработка титанового сплава ВТ6 приводит к более интенсивному наноструктурированию тонкого поверхностного слоя. На поверхности образца формируется нанокристаллическая (10...20 нм) структура (рис. 4.4,*в*, область 1); по мере удаления от поверхности размер кристаллитов увеличивается (рис. 4.4,*в*, область 2). По данным микроиндентирования общая толщина модифицированного поверхностного слоя не превышает 300 мкм.

На примере армко-железа было показано, каким образом структурное состояние материала влияет на типы дислокационных субструктур, формирующихся под действием ультразвуковой финишной обработки [22]. Армко-железо было получено вакуумной плавкой с последующим изотермическим отжигом при T=830°C в течение 2.5 ч. В результате этого процесса была сформирована гомогенная полиэдрическая структура со средним размером зерна 50 мкм. Для изменения исходной структуры материала образцы подвергали прокату при комнатной температуре (степень деформации при прокате 85%) и последующему отжигу при 400, 500, 600°С в течение 30 минут и 800°С (2 ч.). Как видно из рис. 4.5, а, после проката в материале формируется преимущественно полосовая фрагментированная структура co скалярной плотностью дислокаций ρ -4.6×10¹⁰ см⁻². Средние поперечные размеры фрагментов варьируются в пределах 150...200 нм. Азимутальная составляющая угла полной разориентации ~4.6 град. Отметим, что разориентация фрагментов может быть как плавной, так и дискретной.

Термический отжиг прокатанных образцов армко-железа при температуре 400°*C* сопровождается фрагментацией полосовой субструктуры (формируются изотропные фрагменты) и образованием субзеренной структуры (рис. 4.5, δ). В объеме фрагментов и субзерен наблюдается сетчатая дислокационная субструктура (ρ ~3.6×10¹⁰ см⁻²). Азимутальная составляющая угла полной разориентации фрагментированной субструктуры изменяется в широких пределах (от 1 до 13 град). По границам субзерен обнаруживаются частицы карбида железа *Fe*₃*C*.

Увеличение температуры отжига до 600°С приводит к развитию рекристаллизации и формированию размерно-неоднородной поликристаллической структуры: наряду с крупными зернами размерами десятки микрометров присутствуют зерна размером 0.5...1 мкм (рис. 4.5,*в*). Внутри крупных зерен наблюдается преимущественно сетчатая дислокационная субструктура с плотностью дислокаций ρ ~2.4×10¹⁰ см⁻²; в объеме зерен субмикронных размеров дислокации распределены хаотически (ρ ~0.5×10¹⁰ см⁻²).

Наконец, после длительного (в течение 2 ч.) отжига при 800°*C* в образцах армко-железа формируется крупнозернистая структура. В объеме зерен наблюдается преимущественно структура дислокационного хаоса, в отдельных случаях – ячеисто-сетчатая дислокационная субструктура (рис. 4.5,*г*). Скалярная плотность дислокаций равна ρ ~1.5×10¹⁰ см⁻²; в границах ячеек – ρ ~3×10¹⁰ см⁻².

Ультразвуковая обработка армко-железа приводит к существенной трансформации дефектной субструктуры поверхностного слоя исследуемых образцов. В случае высокодефектной структуры, сформированной в армко-железе в результате проката, пластическое деформирование поверхностного слоя под действием индентора сопровождается некоторым снижением размеров фрагментов полосовой субструктуры (до 100...200 нм) и формированием, в отдельных случаях, субзеренной структуры субмикронного масштаба (рис. 4.5,d). Скалярная плотность дислокаций в материале увеличивается до ρ - 6×10^{10} см⁻². Наблюдается сложный изгиб-кручение кристаллической решетки, выявляемый по присутствию большого количества изгибных экстинкционных контуров различной толщины и формы. Вдоль границ фрагментов и субзерен обнаруживаются частицы цементита.

Ультразвуковая обработка образцов, предварительно прокатанных и отожженных при 400°*C*, приводит к формированию квазиравноосных субзерен со средним размером 100...200 нм (рис. 4.5,*e*). Объем субзерен характеризуется сетчатой дислокационной субструктурой, в которой скалярная плотность дислокаций достигает ρ ~8.5×10¹⁰ см⁻². Вдоль границ субзерен также обнаруживаются частицы цементита. При этом в структуре поверхностного слоя образца сохраняется сложный изгиб-кручение кристаллической решетки.



Рис. 4.5. Электронно-микроскопические изображения и соответствующие микроэлектронограммы поверхностных слоев образцов армко-железа после проката (a, d), отпуска при температурах T=400 (б, e), 600 (в, ж) и 800 \mathcal{C} (г, з) до (a-г) и после ультразвуковой обработки (д-з) [22]

В результате ультразвуковой обработки образцов армко-железа, прокатанных и отожженных при 600°С, в поверхностных слоях формируется преимущественно полосовая фрагментированная субструктура с поперечными размерами фрагментов ~150 нм (рис. 4.5, \mathcal{H}). В объеме фрагментов наблюдается сетчатая дислокационная субструктура (ρ ~3.5×10¹⁰ см⁻²).

Аналогичная полосовая дислокационная субструктура формируется в результате ультразвуковой обработки образцов, предварительно отожженных при $800^{\circ}C$. Однако, средний поперечный размер фрагментов оказывается существенно большим и составляет ~250 нм (рис. 4.5,3). Азимутальная составляющая полного угла разориентации фрагментов мала – 1...2 град. В объеме полос наблюдается сетчатая дислокационная субструктура с плотностью дислокаций ρ ~ 3.5×10^{10} см⁻².

Наряду с исходной плотностью дислокаций и средним размером зерна на эффект ультразвуковой обработки существенное влияние оказывает наличие мартенситной структуры, возможность полиморфного превращения, дисперсное и твердорастворное упрочнение и др., а также последовательность термической и механической обработок. Так, электронно-микроскопический анализ ферритно-мартенситной стали 16X12B2ФТаР показал, что в процессе предварительной термообработки (закалка и старение) в материале происходит полное превращение остаточного аустенита и существенная перестройка дефектной субструктуры (рис. 4.6,*a*,*б*). Последнее сопровождается снижением скалярной плотности



Рис. 4.6. Электронно-микроскопические изображения образцов стали 16X12B2ФТаР, подвергнутых закалке и старению (а, б) и последующей ультразвуковой обработке (в, г); а, в – светлые поля, б, г - темные поля, полученные в рефлексе [110] α-Fe; д, е - микроэлектронограммы, стрелкой указаны рефлексы получения темного поля [23]

дислокаций с 1×10^{11} см⁻² до 4.5×10^{10} см⁻², а также разрушением границ кристаллов. При этом происходит выделение частиц карбида типа $M_{23}C_6$, расположенных по границам пакетов и зерен, и частиц карбида V_4C_3 , расположенных вдоль границ кристаллов мартенсита, субзерен и фрагментов.

Последующая ультразвуковая финишная обработка приводит к разрушению пакетов мартенсита в поверхностном слое, увеличивает азимутальную составляющую полного угла разориентации фрагментированной структуры кристаллов мартенсита до 5...6.5 град. (рис. 4.6,*в*,*г*). Однако существенного измельчения структуры в поверхностном слое не происходит.





Рис. 4.7. Электронно-микроскопические изображения образцов стали 16X12B2ФТаР, подвергнутых закалке, промежуточной ультразвуковой обработке и старению; а – светлое поле, б - темное поле, полученное в рефлексе [011]V₂C; в - микроэлектронограмма, стрелкой указан рефлекс получения темного поля [23]

Проведение ультразвуковой финишной обработки между закалкой и старением приводит к существенному изменению структуры стали 16Х12В2ФТаР. Как видно из рис. 4.7, практически полностью отсутствует мартенсит, а основной объем материала занимает зеренно-субзеренная структура со средним размером ~ 100 нм. Скалярная плотность дислокаций в такой структуре составляет ρ ~6.5×10¹⁰ см⁻², что существенно выше плотности дислокаций в закаленной и состаренной стали. Микроэлектронограммы зеренно-субзеренной структуры имеют квазикольцевое строение, указывающее на присутствие большого количества зерен с большеугловыми разориентировками (рис. 4.7,*6*). Кроме того, отсутствуют частицы сложного карбида состава $M_{23}C_6$, основной карбидной фазой являются наночастицы карбида ванадия V_2C .

4.1.3. Многоуровневый характер развития деформационного рельефа и дислокационной субструктуры наноструктурированного поверхностного слоя

Известно [3,12], что наименьшей сдвиговой устойчивостью в нагруженном твердом теле обладает его поверхностный слой. Имея специфическую структуру

(повышенную концентрацию вакансий, наличие многочисленных террас и ступенек, нескольких типов атомных конфигураций) и ослабленные силы связи, поверхностные слои вовлекаются в пластическое течение ниже предела текучести основного материала и на протяжении всего нагружения испытывают более высокие степени деформации, чем в среднем по объему образца. Как отмечается в обзорах [13,24], скорость накопления первичных очагов разрушения на поверхности металлов и полимеров на 1...3 порядка выше, чем в объеме материала. Кроме того, концентрация дислокаций и величина поворота фрагментов в поверхностных слоях металлов имеют более высокие значения, чем во внутренних областях. Согласно [24], толщина поверхностного слоя, характеризующегося повышенной плотностью дислокаций, в процессе пластического течения непрерывно увеличивается, достигая 60...100 мкм.

В процессе одноосного растяжения образцы испытывают деформацию поперечного сжатия. В результате дефектный поверхностный слой должен испытывать гофрирование из-за конкурирующих процессов между квазиупругим изгибом поверхностного слоя, для которого предпочтительней большая длина волны изгиба, и пластической деформацией объема материала, для которого энергетически выгодно сформировать пластические изгибы с малой длиной волны. Конкуренция между изгибной деформацией упрочненного поверхностного слоя и сдвиговой деформацией, развивающейся в объеме материала, определяет характер гофрирования поверхностного слоя, позволяющего эффективно релаксировать приложенные напряжения. Подобный механизм возникновения складок в тонкой металлической пленке на полимерной подложке при термическом или механическом нагружении показан и объяснен в [25].

На рис. 4.8 приведены СТМ-изображения поверхности образцов малоуглеродистой стали Ст3 при различных степенях деформации [26]. Как видно из рис. 4.8, необходимость выполнения условия совместности деформации поверхностного слоя и объема материала обусловливает возникновение продольной складчатости уже при ε =0.5%. С увеличением степени деформации период гофра (расстояние между соседними складками) уменьшается: при степени деформации ε =1% период гофра составляет d=0.7 мкм (рис. 4.8, δ) и уменьшается до d=0.2 мкм при ε =6% (рис. 4.8, ε). Высота продольных складок не зависит от степени деформации и варьируется в пределах 20...50 нм.

Периодическое гофрирование поверхностного слоя, испытывающего более высокие степени деформации, чем в среднем по образцу, приводит к периодическому распределению нормальных и касательных напряжений в системе "дефектный поверхностный слой – объем материала" (рис. 4.9). Как следует из рис. 4.9, в вершине гофра нормальные напряжения изменяются от максимального растягивающего значения до нуля, а во впадине - от максимального



Рис. 4.8. СТМ - изображения поверхности рекристаллизованных образцов СТЗ при различных степенях деформации, растяжение, $\varepsilon=0$ (a), 1 (б), 2 (в), 6% (г) [26]

сжимающего напряжения до нуля. Тангенциальные напряжения являются растягивающими в направлении приложенной нагрузки и сжимающими в поперечном направлении. Однако в вершине гофра при достижении критической величины изгиба поверхностного слоя, сжимающие тангенциальные напряжения могут переходить в растягивающие. В двухмерном случае осцилляция растягивающих и сжимающих напряжений трансформируется в периодическое распределение областей гидростатического растяжения и сжатия, имеющего вид "шахматной доски" [27]. В процессе нагружения различие деформации поверхностного слоя и объема материала увеличивается, вызывая рост амплитуды и длины волны осцилляции, а, следовательно, увеличение размеров "клеток" гидростатического



Рис. 4.9. Схема распределения напряжений в системе "дефектный поверхностный слой – объем материала" [28]

В процессе нагружения потоки локального массопереноса в поверхностных слоях конструкционных материалов распространяются по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений (*т_{max}*) только вдоль клеток "шахматного" интерфейса с растягивающими нормальными напряжениями. В процессе растяжения локализованный сдвиг в поверхностном слое вдоль клеток "шахматного" интерфейса с растягивающими нормальными напряжениями по направлению au_{max} создает в подложке изгибающий момент на заданную ось образца в горизонтальной плоскости, который останавливает распространение полосы локализованного сдвига в первоначальном направлении т_{тах}. Новый концентратор напряжений, генерируемый в вершине остановленной полосы сдвига, релаксирует сдвигом в сопряженном направлении *т_{тах}*, обусловливая зигзагообразное распространение в поверхностных слоях мезополос локализованной деформации. В свою очередь, экструзия материала поверхностного слоя путем смещения в мезополосах ламелей относительно друг друга обусловливает изгибающий момент на заданную ось образца в вертикальной плоскости. Сохранение оси образца приводит к эффекту переплетения полос экструдированного материала (рис. 4.10).

Нелинейные волны пластической деформации в виде экструдированных мезополос шириной ~60...80 мкм, распространяющиеся по сопряженным направлениям τ_{max} в виде двойных спиралей, были обнаружены впервые в работе [26]. Более подробные исследования данного механизма деформации мезомасштабного уровня в [29] с использованием сканирующей туннельной и электронной микроскопии показали, что данный тип волновых процессов развивается только в тонких поверхностных слоях. Причем, если в образцах высоколегированной стали (рис. 4.10,*a*) мезополосы экструдированного материала развиваются независимо от ее исходного структурного состояния (закалка, старение), то в



Рис. 4.10. Развитие мезополос экструдированного материала в поверхностных слоях образцов ферритно-мартенситной стали $16X12B2\Phi TaP$ (a), титана BT1-0 (б) и малоуглеродистой стали CT3 (в); растяжение, ε =10 (a), 4 (б) и 32% (в) [13, 30]

образцах технического титана ВТ1-0 и малоуглеродистой стали Ст3 мезополосы становятся ярковыраженными только после создания в них субмикрокристаллической структуры (рис. $4.10, \delta$ и рис. 2.11 из гл. 2). Оценить скорость распространения мезополос не представляется возможным. Полосы не имеют четко выраженного фронта и появляются одновременно на всей поверхности образца как волны заселения. С увеличением степени деформации мезополосы становятся все более ярко выраженными на фоне деформационного рельефа поверхности. В экструдируемых мезополосах происходит некристаллографическое смещение поперечных ламелей друг относительно друга по сложной искривленной траектории (рис. $4.10, \epsilon$).

В соответствии с неравновесной термодинамикой [11], подобное расслоение материала внутри экструдированных мезополос возникает на фронте движущегося макроконцентратора напряжений (макроКН). Любой пластический сдвиг в нагруженном твердом теле зарождается в зоне концентратора напряжений и распространяется как релаксационный процесс [12]. Движущийся вдоль зон гидростатического растяжения макроКН создает в кристаллической решетке перед фронтом неупругие смещения и связанные с ними встречные напряжения сжатия. За фронтом макроКН формируется зона гидростатического растяжения. В локальной зоне гидростатического растяжения за фронтом макроКН пластическая дисторсия приводит к распаду неравновесного кристалла с образованием ламели равновесного кристалла и квазивязкой сдвигонеустойчивой прослойки. Электронно-микроскопические исследования поверхностных слоев нагруженных образцов ферритно-мартенситной стали 16X12B2ФТаР подтвердили чередование в мезополосе малодефектных (за счет разрушения границ кристаллов мартенсита, локального снижения скалярной плотности дислокаций и др.) и высокодефектных (за счет формирования вдоль границ кристаллов мартенсита фрагментированной и субзеренной структуры) областей (рис. 4.11).



Рис. 4.11. Чередование в экструдированной мезополосе поверхностного слоя ферритно-мартенситной стали $16X12B2\Phi TaP$ малодефектных (a) и высо-кодефектных областей (б); растяжение, T=20 °С, $\varepsilon=10\%$. Просвечивающая электронная микроскопия [30]

Под действием встречных напряжений сжатия в вершине макроКН ламель равновесного материала экструдируется путем вязкого течения в сдвигонеустойчивой прослойке, обусловливая релаксацию встречных напряжений сжатия. МакроКН под действием внешних приложенных напряжений продвигается дальше в направлении максимальных касательных напряжений, создавая за собой новую локальную зону гидростатического растяжения. Процесс периодически повторяется в виде нелинейной волны локализованной пластической деформации в форме двойной спирали.

Размер поверхностного гофра, вызванного распространением мезополос локализованной деформации и ориентированного по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений, определяется толщиной упрочненного поверхностного слоя. Под действием ультразвуковой обработки толщина упрочненного слоя существенно возрастает, достигая 200...300 мкм. Как следствие, увеличивается максимальная ширина мезополос экструдированного материала, распространяющихся в наноструктурированном поверхностном слое (рис. 4.12,*a*). Необходимо отметить, что ширина мезополос, а значит и геометрические параметры "шахматной" структуры интерфейса "наноструктурированный поверхностный слой - подложка", не зависят ни от вида нагружения (растяжение, сжатие), ни от толщины образцов.



Рис. 4.12. Зависимость ширины мезополос локализованной деформации от толщины упрочненного слоя (а) и от степени деформации (б); ферритномартенситная сталь 16X12B2ФТаР [31]

Характер зависимости ширины мезополос экструдированного материала от степени деформации также является линейным (рис. 4.12,*б*). Как видно из рис. 4.13, в процессе пластической деформации размеры мезополос непрерывно возрастают: при деформации 2% ширина мезополос составляет 10 мкм и увеличивается до 65 мкм при степени деформации 10%.

Наряду с переплетающимися мезополосами экструдированного материала, в наноструктурированных поверхностных слоях конструкционных материалов





могут развиваться мезо- и макрополосы локализованной деформации, ориентированные в сопряженных направлениях максимальных касательных напряжений и распространяющиеся через всю ширину образца. Мезополосы второго типа так же, как и переплетающиеся двойные спирали, связаны с локальной экструзией материала поверхностного слоя. Характер их распространения определяется спецификой взаимодействия поверхностного слоя и объема материала. Такие условия возникают при термическом или циклическом механическом воздействиях. При одноосном растяжении металлов с очень низкой энергией дефекта упаковки соответствующие примеры приведены на рис. 4.14-4.16.

На рис. 4.14, а показана периодическая система мезополос экструдированного материала поверхностного слоя плоского образца титана BT1-0 при ультразвуковой обработке и последующем одноосном растяжении. Напомним, что тихарактеризуется аномально низкой энергией тан дефекта упаковки (у=10 эрг/см²=10 мДж/м²). При обработке поверхностного слоя образца ультразвуком между наноструктурированным поверхностным слоем и подложкой возникает протяженный переходный слой, в котором наноструктура плавно переходит в кристаллическую. Это сильно ослабляет влияние кристаллической подложки титана на развитие мезополос деформации в его наноструктурированном поверхностном слое. В данных условиях мезополосы экструдированного материала развиваются по всей ширине поверхностного слоя деформируемого образца. Мезополосы сильно огрубляются, если перед растяжением обработанный ультразвуком поверхностный слой отжечь при температуре 550°C, когда существенно релаксирует поле внутренних напряжений (рис. 4.14,б).



Рис. 4.14. Оптические изображения поверхности технического титана BT1-0, подвергнутого ультразвуковой обработке (a) и последующему термическому отжигу при $T=550 \,^{\circ}C$ (б); растяжение, $\varepsilon=23$ (a) и 30% (б) [32]

Подобная картина наблюдается при нагреве до $450^{\circ}C$ тонкой пленки *Cu* толщиной 500 нм, напыленной при $200^{\circ}C$ на подложку *Si* (рис. 4.15) или при пластическом знакопеременном изгибе при $20^{\circ}C$ тонкой фольги алюминия *Al*999 толщиной 35 мкм, наклеенной на упругонагружаемую пластину холоднокатаного технического алюминия, рис. 4.16. В обоих случаях возникает несовместность деформации на интерфейсе сопряженных материалов: из-за различия их коэффициентов термического расширения при нагреве или модулей упругости при знакопеременном механическом воздействии. Однако в рассмотренных случаях центр тяжести двухслойного сэндвича при внешних воздействиях остается неизменным, что обусловливает экструзию мезополос локализованной деформации в виде прямоугольной сетки на всей поверхности образца. В синергетике подобные процессы классифицируются как волны заселения [33].



Рис. 4.15. АСМ-изображение пленки Си/Ст на подложке Si после отжига при температуре 450 °С [25]



Рис. 4.16. Фрагментация алюминиевой А999 фольги (толщина h=90 мкм) во время знакопеременного изгиба, частота $v=7 \Gamma \mu$, T=293 K, $N=2.9 \times 10^6 \mu \mu \kappa$ лов, $\times 20$

В отличие от мезополос, макрополосы локализованной деформации (материал поверхностного слоя в них интрудирован) шириной ~300 мкм распространяются вдоль сопряженных направлений τ_{max} как волны переключения (рис. 4.17,*a*). По существу, макрополоса интрудированного материала представляет собой зигзагообразную "шейку" в поверхностном слое образца. Движение макрополосы изгибает рабочую часть образца и вызывает появление на противоположной стороне нового концентратора напряжений, генерирующего полосу сброса. Данные макрополосы появляются на стадии равномерного удлинения образца, края макрополосы оказываются зигзагообразными (рис. 4.17, б), что отражает распространение макрополосы вдоль клеток "шахматной доски" распределения напряжений на интерфейсе "дефектный поверхностный слой – объем материала". Таким образом, клеточная структура распределения растягивающих и сжимающих нормальных напряжений на интерфейсе "наноструктурированный поверхностный слой – подложка" проявляется в развитии как мезополос экструдированного материала, так и макрополос интрудированного материала. Их влияние на механические характеристики деформируемого материала будет рассмотрено ниже.



растянутых образцов титана, подвергнутых предварительному равноканальному угловому прессованию, *ε*=12 % [13]

4.1.4. Мезоэффект "шахматной доски" на интерфейсе "поверхностный слой – объем материала" и его влияние на механические свойства нагруженного твердого тела

Влияние "шахматного" распределения напряжений и деформаций на границе раздела "дефектный поверхностный слой – объем материала" на кривую "напряжение-деформация" необходимо рассматривать в иерархии масштабных уровней. На микромасштабном уровне нужно учитывать изменение дислокационной структуры и перераспределение примесей. На мезомасштабном уровне периодическое распределение напряжений и деформаций определяет развитие сдвигов в поверхностном слое по схеме волны заселения. Наконец, на макромасштабном уровне постоянное увеличение жесткости (твердости) дефектного поверхностного слоя и его толщины в процессе нагружения (см. рис. 1.11) определяет зарождение шейки через распространение стационарных макрополос локализованной деформации как фазовых волн.

Сильно выраженная кривизна кристаллической решетки в складках поверхностного слоя, формирующихся в процессе нагружения твердых тел (см. рис. 4.8), а также в мезополосах экструдированного материала, ориентированных по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений (см. рис. 4.10, 2.11), является мощным микроконцентратором напряжений. Его релаксация происходит путем локального структурного превращения в поверхностном слое и выталкивания фрагмента новой структуры в виде дислокации в объем материала под действием высокого поверхностного натяжения. Другими словами, поверхностный слой в равновесном кристалле при его деформировании функционирует подобно "насосу ↓" (pump inside), который генерирует и закачивает деформационные дефекты в деформируемый образец (рис. 4.18). Таким образом, экструдированные мезополосы, распространяющиеся в поверхностных слоях по схеме волн заселения, способствуют однородному развитию микродеформации на протяжении всего процесса нагружения, обеспечивая высокую пластичность материала.



Влияние наноструктурирования поверхностных слоев на механические свойства конструкционных материалов является неоднозначным. С одной стороны, измельчение поверхностных зерен и субзерен до нано- и субмикронного размеров, а также увеличение плотности дефектов затрудняет зарождение и распространение сдвигов в поверхностном слое, приводя к увеличению предела текучести, а, следовательно, и прочности материала. На примере образцов армкожелеза, находящихся в различном структурном состоянии, показано, что повышение скалярной плотности дислокаций под действием ультразвуковой обработки оказывается максимальным (в 3 раза) в рекристаллизованном материале и минимальным (в 1.3 раза) в образцах, подвергнутых предварительному прокату. Как следствие, микротвердость поверхностного слоя, а также пределы текучести и прочности максимально возрастают под действием ультразвуковой обработки в рекристаллизованных образцах армко-железа (рис. 4.19, кривые 5,6). С уменьшением размера зерна и с увеличением количества исходных дефектов степень увеличения прочностных характеристик в результате ультразвуковой обработки снижается (рис. 4.19, кривые 3,4). Как видно из рис. 4.19, наноструктурирование только поверхностного слоя размывает зуб текучести, что свидетельствует о его связи с состоянием поверхности, а не с блокировкой дислокаций атмосферами Коттрелла в объеме материала.



Рис. 4.19. Кривые "напряжение-деформация" армко – железа [22]: 1 – прокат;

- 2 прокат + ультразвуковая обработка;
- 3 прокат + отжиг (400 °С);
- 4 прокат + отжиг (400 °C) + ультразвуковая обработка;
- 5 прокат + отжиг (800 °С);
- 6-прокат + отжиг (800°С) + ультразвуковая обработка

Наряду с увеличением прочностных свойств, создание сдвигонеустойчивого наноструктурного поверхностного слоя создает условия для выхода наружу деформационных дефектов в зонах растягивающих нормальных напряжений путем смещения в мезополосах ламелей относительно друг друга (см. рис. 4.10). Другими словами, наноструктурированный поверхностный слой в деформируемом материале играет роль "насоса ↑" (pump outside) (рис. 4.20). Его действие предотвращает интенсивное деформационное упрочнение поверхностного слоя и обеспечивает увеличение пластичности (рис. 4.19, кривые 3,4).



С другой стороны, наноструктурирование поверхностного слоя увеличивает его толщину и жесткость по сравнению с исходным материалом, ускоряя макроскопический изгиб упрочненного поверхностного слоя образца (см. рис. 1.11) и, следовательно, обусловливая снижение пластичности. Наиболее наглядно это проявляется в случае рекристаллизованных образцов (рис. 4.19, кривые 5,6). Таким образом, влияние наноструктурного поверхностного слоя на характер пластической деформации и механические свойства конструкционных материалов в значительной мере определяется их исходным структурным состоянием.

Отметим, что ультразвуковая обработка, как правило, не влияет на пределы текучести и прочности, а также удлинение до разрушения нано- и ультрамелкозернистых материалов, полученных предварительным равноканальным угловым прессованием (рис. 4.19, кривые 1,2). Их высокая склонность к макролокализации деформации нивелирует влияние субмикрокристаллического поверхностного слоя на характер пластической деформации и разрушение при одноосном растяжении, а, следовательно, на их механические свойства.

Таким образом, для одновременного увеличения и прочности, и пластичности конструкционных материалов необходимо создавать в них свигонеустойчивые наноструктурные поверхностные слои, в которых не возникает заметного деформационного упрочнения и не возрастает их жесткость. Высокая жесткость поверхностного слоя обусловлена сильным измельчением зеренной и субзеренной структуры, большой плотностью дислокаций, а также высокими внутренними напряжениями. Одним из путей релаксации внутренних напряжений является низкотемпературный отжиг материала. Более того, в процессе отжига сталей и сплавов углерод и другие легирующие элементы способны выделяться по границам зерен, обусловливая высокую термическую стабильность наноструктурированных поверхностных слоев.

Исследования образцов малоуглеродистой стали Ст3, находящихся в состоянии поставки, показали, что ультразвуковая обработка и последующий термической отжиг в интервале температур ($750...900^{\circ}C$) облегчает движение потоков деформационных дефектов в поверхностных слоях при последующем нагружении. На поверхности исследуемых образцов интенсивно развиваются мезополосы экструдированного материала, распространяющиеся первоначально по всей ширине рабочей части нагруженного образца. С увеличением степени деформации, в результате увеличения жесткости образца под действием деформационного упрочнения, мезополосы формируют двойные спирали (см. рис. 2.11). Как видно из рис. 4.21, термический отжиг хотя и приводит к некоторому снижению предела текучести, однако позволяет одновременно увеличивать предел прочности и пластичность малоуглеродистой стали Ст3.



Рис. 4.21. Кривые "напряжение-деформация" образцов СТЗ: исходных (1), подвергнутых ультразвуковой обработке (2) и последующему отжигу при температурах 750 (3), 830 (4) и 900 $^{\circ}$ (5) [10]

В ферритно-мартенситных сталях наряду с исходной плотностью дислокаций и средним размером зерна на эффект ультразвуковой обработки оказывает существенное влияние наличие мартенситной структуры, возможность полиморфного превращения, дисперсное и твердорастворное упрочнение и многое другое. Как видно из рис. 4.22, изменение механических свойств высокохромистой ферритно-мартенситной стали 16Х12В2ФТаР под действием ультразвуковой обработки определяется исходной структурой материала. Как и в случае армко-железа, наноструктурирование поверхностных слоев наиболее прочной закаленной стали 16Х12В2ФТаР, имеющей мартенситную структуру, приводит к незначительному увеличению пределов текучести и прочности, но сильно снижает ее пластичность (рис. 4.22, кривые 1,2). Существенно выше эффект повышения прочностных характеристик наблюдается в образцах, подвергнутых предварительной закалке и старению (рис. 4.22, кривые 3,4).

Максимальное измельчение зеренной структуры до нанометровых размеров удается получить в стали 16Х12В2ФТаР в результате промежуточной (между закалкой и старением) ультразвуковой обработки [23]. Это подтверждается максимальным увеличением предела текучести (рис. 4.22, кривая 5). В то же время, высокая жесткость наноструктурированного поверхностного слоя с мартенситной структурой обусловливает ускорение его макроскопического изгиба и более быстрое наступление макролокализации деформации. В результате увеличение предела прочности оказывается незначительным, а образцы характеризуются низкой пластичностью.



Рис. 4.22. Кривые "напряжение–деформация" образцов стали 16X12B2ФТаР, растяжение [23]:

1 – закалка;

- 2 закалка, ультразвуковая обработка;
- 3 закалка, старение;
- 4 закалка, старение, ультразвуковая обработка;
- 5 закалка, ультразвуковая обработка, старение

Значительный вклад в снижение пластичности сложнолегированных конструкционных сталей под действием ультразвуковой обработки может давать интенсивное порообразование. В процессе измельчения структуры с помощью металлического индентора, колеблющегося с ультразвуковой частотой, в поверхностном слое имеет место фрагментация материала и формирование вихревых структур. Интенсивное развитие поворотных мод деформации при последующем нагружении материала обусловливает возникновение в поверхностном слое большого количество микропор. Наиболее сильно данный процесс должен развиваться при ультразвуковой обработке сталей, имеющих мартенситную структуру. Как видно из рис. 4.23, наноструктурирование качественно изменяет характер разрушения поверхностных слоев: вместо чашечного излома в шейке нагруженного образца развиваются мезосдвиги по нанопорам, обусловливая ручьистый излом. Напомним, что аномально высокая плотность вакансий в поверхностных слоях материала, подвергнутого ультразвуковой обработке, была впервые обнаружена в образцах никелида титана методом позитронной аннигиляции [34]. Настоящая работа свидетельствует о том, что эффекты [34] могут быть связаны с образованием нанопористости при обработке материала ультразвуком.



Рис. 4.23. Фрактография излома поверхностных слоев образцов стали 16X12B2ФТаР, находящейся в исходном (закалке+старение) состоянии (а) или имеющей наноструктурированный поверхностный слой (б). Растяжение при комнатной температуре, $\varepsilon = 12$ (а) и 8,5 % (б) [30]

Наряду с нанопористостью, снижение пластичности в сложнолегированных сталях под действием ультразвуковой обработки может быть обусловлено интенсивным перераспределением легирующих элементов под действием "шахматного" распределения растягивающих и сжимающих нормальных и касательных напряжений, возникающих на границе раздела "наноструктурный поверхностный слой – объем материала". Моделирование, выполненное в работе [35], показало, что при малых степенях нагружения под действием касательных напряжений происходит перераспределение легирующих элементов в пределах поверхностного слоя. В локальных зонах интерфейса, испытывающих нормальные растягивающие напряжения, возникает увеличение концентрации легирующих элементов, которые характеризуются большим малярным объемом (рис. 4.24,*a*). Напротив, в зонах нормальных сжимающих напряжений аккумулируются примеси с малым молярным объемом. При дальнейшем нагружении влияние "шахматного" распределения нормальных и касательных напряжений на интерфейсе "поверхностный слой – объем" распространяется на объем материала. В областях интерфейса, испытывающих сжимающие нормальные напряжения, происходит массоперенос атомов легирующих элементов из поверхностного слоя в объем материала. В областях нормальных растягивающих напряжений имеет место обратный поток атомов из объема к поверхности. Как видно из рис. 4.24,*б*, зоны гидростатического растяжения на интерфейсе формируют в объеме материала мощные потоки атомов легирующих элементов, направленные вдоль сопряженных направлений максимальных касательных напряжений.



Рис. 4.24. Формирование квазипериодических зон с повышенной концентрацией примесей в поверхностном слое материала (а) и возникновение потоков примесных элементов из объема материала в поверхностный слой (б) [35]

Экспериментальные исследования поверхностных слоев стали $16X12B2\Phi TaP$, проведенные методом дисперсионно-энергетической рентгеновской спектроскопии, подтвердили повышенную концентрацию карбидообразующих элементов (*Ti*, *Si*, *V*, *Cr*) в мезополосах экструдированного материала. Интенсивное перераспределение легирующих элементов в поверхностных слоях стали $16X12B2\Phi TaP$ в процессе нагружения может являться одной из возможных причин снижения ее пластичности в результате наноструктурирования поверхностных слоев.

Рассмотренные выше данные свидетельствуют о том, что ультразвуковая обработка поверхностных слоев конструкционных материалов может существенно изменять их макромеханические характеристики. Для прогнозирования подобных эффектов очень важно учитывать эффект "шахматного" распределения напряжений и деформаций на интерфейсе "модифицированный поверхностный слой - подложка".

4.2. Влияние наводороживания поверхностных слоев на характер пластической деформации и разрушения конструкционных материалов

Растворенный в металлах водород может приводить к существенному изменению механических и физико-химических свойств конструкционных материалов и оказывать на них как отрицательное, так и благоприятное (с точки зрения технологических характеристик) воздействие. При комнатной температуре водород, как правило, вызывает охрупчивание, а при высоких температурах может приводить к увеличению пластичности металлов [36]. Негативное влияние водорода связано, прежде всего, с его взаимодействием с дефектами кристаллического строения и образованием гидридов. В то же время, в определенном интервале повышенных температур водород может вызывать движение заблокированных дислокаций и, как следствие, приводить к значительному снижению напряжений течения металла (предела текучести) и увеличению его пластичности [37,38]. Данный эффект в литературе назван водородным пластифицированием.

В последние годы все большее внимание привлекает проблема водородной обработки титана и его сплавов [37,39-44]. Было сформулировано новое научное направление – водородная технология титановых сплавов [45], которая включает в себя водородное пластифицирование, термоводородную обработку, компактоводородные процессы. Водородное пластифицирование используется в производстве полуфабрикатов из труднодеформируемых высокожаропрочных титановых сплавов. Термоводородная обработка, основанная на обратимом легировании водородом, позволяет увеличить прокаливаемость титановых сплавов, переводить термически неупрочняемые псевдо α -сплавы в класс термически упрочняемых ($\alpha + \beta$)-сплавов, легко преобразовывать грубые пластинчатые структуры в мелкозернистые глобулярные. Обусловленные водородом эффекты позволяют получать пресс-изделия (прутки, уголки, трубы и т.д.) из титановой стружки без ее переплавления. Эта технология включает в себя получение брикетов холодным компактированием, наводороживание, горячее прессование, термоводородния компактированием, наводороживание, горячее прессование, термоводородные компактированием в вакууме [45].

Исследование образцов технического титана ВТ1-0, титанового сплава ВТ6 и циркониевых сплавов (Э110, Э125, Э635) показало, что электролитическое наводороживание позволяет сформировать однородный упрочненный поверхностный слой, толщина которого определяется временем водородной обработки и структурным состоянием материала. Необходимость выполнения условия совместности деформации наводороженного поверхностного слоя и основного объема материала, имеющих различные механические свойства, обусловливает гофрирование поверхности (wrinkling [46]) растянутого образца в направлении его поперечного сжатия (рис. 4.25). Последнее вызывает периодическое распределение нормальных растя-

гивающих и сжимающих напряжений на границе раздела "наводороженный поверхностный слой – основной объем материала" по типу "шахматной доски".



Рис. 4.25. Изображение поверхности образца субмикрокристаллического титана ВТ1-0, подвергнутого наводороживанию в течение 120 минут; растяжение, $\varepsilon=13\%$ [13]

В условиях одноосного растяжения наводороженных образцов не удается наглядно продемонстрировать "шахматный" характер распределения напряжений и деформаций вследствие слияния деформируемого материала в клетках с растягивающими нормальными напряжениями в мезополосах локализованного пластического течения. Для предотвращения такого слияния и сохранения дискретных областей экструдированного материала в клетках с растягивающими нормальными необходимо, чтобы основной объем деформируемой многоуровневой системы сохранялся в стационарном состоянии. Тогда в координатах (x,y,z) избыточная деформация поверхностного слоя будет развиваться в основном вдоль оси z. Подобную деформацию можно осуществить знакопеременным изгибом наводороженных образцов при их нагружении в упругой области.

При знакопеременном изгибе плоских образцов поликристаллического титана ВТ1-0 с наводороженным поверхностным слоем было получено прямое экспериментальное подтверждение эффекта "шахматного" распределения пластической деформации в зоне интерфейса "поверхностный слой – подложка" [47]. В крупных клетках "шахматного" распределения деформации в наводороженном поверхностном слое обнаруживается более тонкое гофрирование (рис. 4.26,*a*). Это согласуется с теоретическим предсказанием [47] о необходимости формирования многоуровневого самосогласованного деформационного профиля на интерфейсе двух разнородных сред для обеспечения условия совместности их сопряжения.

При увеличении времени наводороживания от 60 до 180 минут масштабы гофрирования поверхностного слоя образцов технического титана при знакопеременном изгибе существенно возрастают: зерна самоорганизуются в крупные конгломераты, увеличивается разность высот экструдированных и интрудированных зон (рис. 4.26,6). Необходимо отметить, что на дне интрудированных зон

четко декорируется клеточная структура, размеры клеток которой значительно больше соответствующей клеточной структуры поверхностного слоя, наводороженного в течение 60 минут.



Рис. 4.26. Морфология поверхности технического титана ВТ1-0, наводороженного в течение 60 (а) и 180 минут (б); знакопеременный изгиб; $N=12.4\times10^{6}$ (а) и 1.6×10^{6} циклов (б) [47]

Разрушение наводороженных поверхностных слоев в процессе их одноосного растяжения происходит путем периодического растрескивания (рис. 4.27). В условиях, когда водород растворяется в сплавах при относительно высоких температурах, основное количество водорода, находящегося в металле, распределяется в междоузлиях кристаллической решетки, образуя твердый раствор внедрения. Если концентрация атомов водорода превышает предел растворимости, то в некоторых металлах по дефектам кристаллического строения образуются гидриды. Последние наблюдаются лишь в гидридообразующих металлах и являются причиной водородной хрупкости. Если же образование гидридных фаз невозможно, то хрупкое разрушение происходит с образованием множества микротрещин в полостях, перпендикулярных приложенному внешнему напряжению [48]. Предполагается, что разрушение металла инициируется высоким давлением молекулярного водорода, скапливающегося и молизующегося в микронесплошностях (главным образом в области неметаллических включений). Слияние микротрещин в одну магистральную трещину приводит к разрушению материала [48-51]. Интенсивность водородного растрескивания определяется совокупным действием нескольких факторов [50,51]: 1) наличием микрополостей в металле; 2) концентрацией растворенного в металле водорода и возможностью его подхода к микрополостям; 3) уровнем внутренних напряжений; 4) уровнем пластичности исходного состояния металла.

В процессе одноосного растяжения трещины зарождаются на краю рабочей части образца и распространяются через всю его ширину (рис. 4.27,6). Причем, первичные трещины возникают у захватов, затем трещины постепенно развиваются вдоль всей рабочей части нагруженного образца. Период растрескивания определяется периодическим распределением концентраторов напряжений, вызванных несовместностью деформации наводороженного поверхностного слоя и основного объема материала. Трещины нормального отрыва зарождаются в областях интерфейса, где нормальные растягивающие напряжения достигают максимума. В общем случае расстояние между трещинами зависит от длительности водородной обработки и, следовательно, от толщины слоя, соотношения механических характеристик наводороженного слоя и основного материала, характера переходной зоны и др. С увеличением длительности водородной обработки расстояние между трещинами линейно возрастает (рис. 4.27,6). Аналогичное увеличение периода растрескивания с ростом толщины упрочненного слоя наблюдалось в азотированных образцах стали 65Х13 и 12ХМФ [52,53].



Рис. 4.27. Оптические изображения поверхности образцов циркониевого сплава Э125 до (а) и после наводороживания в течение 1 (б) и 12 часов (в); растяжение, $\varepsilon=25$ (а), 24 (б), 17% (в)

Ультразвуковая обработка предварительно наводороженных образцов технического титана ВТ1-0 и циркониевых сплавов Э110, Э125, Э635, приводящая к формированию наноструктурного поверхностного слоя и зубчатого профиля границы раздела, обусловливает изменение характера множественного растрескивания. Как видно на рис. 4.28,*a*, в процессе одноосного растяжения образцов ВТ1-0, наводороженных в течение 12 часов, периодические трещины нормального отрыва распространяются в поверхностном слое через всю ширину рабочей части образцов. В образцах, подвергнутых наводороживанию в течение 12 часов и последующей ультразвуковой обработке, наряду с поперечными трещинами имеет место растрескивание под углом 45°, отражающее распространение в наноструктурированном поверхностном слое подложки локализованных сдвигов в направлениях максимальных касательных напряжений τ_{max} (рис. 4.28,*b*).



Рис. 4.28. Оптические изображения поверхности технического титана BT1-0, подвергнутого наводороживанию в течение 12 часов (а) и последующей ультразвуковой обработке (б); растяжение, ε =26 (а) и 21 % (б)

Развитие трещин не влияет на характер распространения переплетающихся мезополос экструдированного материала в поверхностном слое наводороженных образцов (рис. 4.29,*a*). Более того, наводороживание позволяет более детально исследовать тонкую структуру мезополос. Как видно из рис. 4.29,*б*, мезополосы состоят из отдельных ламелей, испытывающих сдвиг как целое относительно друг друга. В свою очередь, в пределах каждой ламели проявляется еще более мелкая поперечная ламельная структура.



Рис. 4.29. Морфология поверхности субмикрокристаллического титана, подвергнутого наводороживанию в течение 60 минут; растяжение, $\varepsilon = 12\%$, a - лазерная профилометрия, б-г – сканирующая туннельная микроскопия [13]

Наводороживание тонкого приповерхностного слоя существенно влияет на макромеханические характеристики образцов при растяжении. В процессе деформации при нормальной температуре атомы водорода имеют высокую диффузионную подвижность и могут диффундировать в поле напряжений и взаимодействовать с дефектами кристаллического строения: вакансиями, их комплексами, атомами замещения и внедрения, дислокациями, внутрифазными и межфазными границами [43,49,54]. Диффузия, поглощение, растворимость водорода в кристаллической решетке в значительной степени определяются не только условиями обработки, но и химическим составом и структурой металла, его исходным состоянием (состоянием поверхностного слоя, формой и размером зерна, количеством дефектной фазы, уровнем внутренних напряжений и т.д.). Как следствие, прочность и пластичность конструкционных материалов под действием наводороживания может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Так, повышение пределов текучести и прочности конструкционных материалов при малых временах наводороживания частично вызвано упрочнением твердого раствора водородом, а последующее снижение прочностных характеристик – выделением гидридов [37,44]. Первоначально гидрид выделяется вдоль определенных кристаллографических направлений, а с увеличением концентрации водорода – в виде компактных выделений грубой формы. Образование в металле при наводороживании хрупкой гидридной фазы приводит к уменьшению прочностных свойств (рис. 4.30).



Рис. 4.30. Кривые "напряжение деформация" рекристаллизованных образцов циркониевого сплава Э110 (1) после наводороживания в течение 2 (2) и 12 часов (3)



Рис. 4.31. Кривые "напряжение деформация" образцов рекристаллизованного (1-4) и субмикрокристаллического титана ВТІ-0 (1'-4') до (1,1) и после наводороживания в течение 30 (2,2'), 60 (3,3') и 120 минут (4,4') [13]

Водородное легирование в небольших дозах может не только повышать прочность материала, но и увеличивать его пластичность. Причем, повышение пластичности наблюдается не только при горячей деформации (α + β)-сплавов [38], но и при введении водорода в материалы, находящиеся в однофазном состоянии (рис. 4.31). С одной стороны, причина пластифицирования технического титана ВТ1-0 при комнатной температуре обусловлена высокой подвижностью водорода, что обеспечивает релаксацию напряжений во время деформационных воздействий. При динамическом наводороживании повышение пластичности связывают с совместным действием водородной обработки и полей напряжений, приводящих к перераспределению напряжений и концентраций водорода по образцу. С другой стороны, высокая пластичность наводороживных металлов и сплавов может быть

вызвана изменением межатомных сил связи. Например, в β-титановом сплаве малые содержания водорода приводят к локализации электронов и усилению ковалентной связи в твердом растворе, что сопровождается снижением пластичности. Повышение концентрации водорода может вызывать рост пластичности из-за коллективизации избыточных электронов в металле. При содержании водорода до 0.2 масс. % пластичность снова падает вследствие ослабления межатомных связей. Последнее приводит к дестабилизации β-твердого раствора, выделению дисперсных гидридов и, как следствие, снижению пластичности [42,55].

Необходимо отметить, что в случае субмикрокристаллического титана оптимальное время наводороживания, приводящее к максимальным значениям прочности и пластичности, оказывается значительно меньше, чем для рекристаллизованных образцов (рис. 4.31). Создание субмикрокристаллической структуры сопровождается существенным увеличением протяженности границ зерен, а также появлением дефектов с большими энергиями связи с атомами водорода. Это приводит к росту количества водорода, проникающего в материал в процессе наводороживания.

Как видно из рис. 4.31, степень увеличения механических характеристик под действием водородной обработки также оказывается больше в субмикрокристаллических материалах, чем в рекристаллизованных. Как уже упоминалось ранее, создание субмикрокристаллической структуры в объеме технического титана сопровождается фрагментацией материала и формированием вихревых структур. Развитие поворотных мод деформации при последующем нагружении обусловливает возникновение в объеме образца большого количества вакансий и микропор. Интенсивное переползание и поперечное скольжение дислокаций, а также миграция границ зерен в условиях, когда концентрация вакансий превышает термически равновесную, могут являться причиной существенного увеличения пластичности в наводороженном субмикрокристаллическом титане.

Значительные внутренние напряжения, возникающие в материале в процессе предварительной интенсивной пластической деформации, оказывают влияние на форму гидридных частиц, выделяющихся в титане при последующем наводороживании. В результате в нано- и субмикрокристаллических материалах вместо пластинчатого гидрида выделяются нанокристаллические сферические частицы, не создающие острых концентраторов напряжений и уменьшающие вероятность хрупкого разрушения. Кроме того, увеличение протяженности границ зерен и плотности дефектов может приводить к уменьшению локальной концентрации водорода, что повышает вероятность выделения гидридов нестехиометрического состава, более пластичных, чем TiH_2 .

Рассмотренные выше данные свидетельствуют о неоднозначном влиянии наводороживания поверхностных слоев конструкционных материалов на их механические свойства. В то же время, в условиях явного снижения сдвиговой ус-
тойчивости кристаллической решетки при растворении в ней водорода выявляется одна очень важная закономерность, имеющая принципиальное значение для понимания роли поверхностного слоя в пластичности и прочности твердых тел. Речь идет о систематическом проявлении возрастания пластичности поликристаллических образцов титана и циркония при наводороживании их поверхностных слоев. Даже если в них развивается множественное поперечное растрескивание (рис. 4.29,*a*). При этом очень важно, что в условиях множественного растрескивания в поверхностных слоях хорошо отражены волны заселения в виде двойных спиралей, в которых происходит экструзия материала путем много-уровневого взаимного смещения ламелей поверхностного слоя. Другими словами, наводороживание поверхностного слоя качественно изменяет его функциональную роль.

В заключении отметим, что в термодинамически стабильном кристалле гофрирование поверхностного слоя, возникающее при деформации, генерирует дислокации и инжектирует их в объем материала. Тем самым поверхностный слой функционирует в роли "насоса ↓", который непрерывно упрочняет поверхностный слой. Это обеспечивается высоким поверхностным натяжением кристаллического состояния поверхностного слоя. Наводороживание или ионное азотирование резко снижают поверхностное натяжение поверхностного слоя, способствуют его фрагментации на мезомасштабном уровне. Экструзия материала в мезополосах волн заселения, возникающая под действием локальных напряжений гидростатического растяжения, уменьшает интенсивность деформационного упрочнения поверхностного слоя. В этих условиях он функционирует как "насос ↑", вызывая релаксацию внутренних напряжений в поверхностном слое, испытывающем более интенсивное пластическое течение по сравнению с объемом материала. Это означает, что деформационное упрочнение поверхностного слоя имеет непосредственное влияние на пластичность деформируемого кристалла как целого. Подобное заключение было сделано и в предыдущем параграфе при анализе влияния обработки поверхностного слоя ультразвуком на пластичность материала. Данное заключение подтверждается и при нанесении на материал тонких покрытий, а также при определенном упрочнении поверхностных слоев их диффузионным насыщением [56-59]. Эти результаты будут рассмотрены более подробно в следующем параграфе.

4.3. Влияние нанесения тонких покрытий и поверхностного упрочнения в условиях зубчатого (игольчатого) профиля интерфейса "поверхностный слой - подложка" на пластичность материала

Концепция определяющей роли развития в поверхностных слоях волн заселения в пластичности материала лежит в основе проблемы сохранения пластичности и предотвращения охрупчивания при поверхностном упрочнении конструкционных материалов или нанесении на них упрочняющих или защитных покрытий. Естественно ожидать, что упрочнение поверхностных слоев в общем случае должно подавлять развитие в них волн заселения, что неизбежно будет снижать пластичность материала. Однако это оказалось не всегда так.

Согласно [56-59], в достаточно тонких упрочненных поверхностных слоях или нанесенных покрытиях можно сохранить развитие волн заселения и, тем самым, не только сохранить пластичность исходного материала, но и увеличить ее. Поскольку волны заселения развиваются в сопряженных направлениях τ_{max} , упрочненный поверхностный слой или нанесенное покрытие должны формировать соответствующую сетку трещин поперечного сдвига по сопряженным направлениям τ_{max} . Это возможно при специальных условиях.

Учитывая, что волны заселения в поверхностном слое подложки развиваются на базе "шахматного" распределения локальных зон гидростатического растяжения, необходимо создать соответствующее распределение концентраторов напряжений в упрочненном поверхностном слое, которые способны обеспечить развитие сетки трещин по сопряженным направлениям τ_{max} . Такие концентраторы напряжений могут быть созданы зубчатым или игольчатым профилем внутренней поверхности упрочненного поверхностного слоя. При этом необходимо осуществить заполнение пространства между зубьями (иглами) промежуточным малопластичным материалом для сохранения плоского интерфейса "поверхностный слой – подложка" (рис. 4.32). Последнее условие связано с необходимостью формирования на плоском интерфейсе "шахматного" распределения нормальных напряжений, которое обеспечивает развитие на интерфейсе волн заселения в пластичной подложке.



Рис. 4.32. Схема структуры стали СТЗ с боридным поверхностным слоем и переходным перлитным подслоем [13]

Как видно из рис. 4.32, зубчатый (игольчатый) профиль сопряжения "упрочненный поверхностный слой – переходный малопластичный материал" создает стохастическое распределение надрезов в упрочненном поверхностном слое с его внутренней стороны. Стохастическое распределение надрезов обеспечивает развитие в тонком упрочненном поверхностном слое сетки трещин при распространении на интерфейсе с подложкой волн заселения.

Подобная схема эксперимента была реализована в [56,57] следующим образом. Поверхностный слой малоуглеродистой стали Ст3 подвергался диффузи-

онному борированию, при котором создавался игольчатый профиль внутренней границы борированного поверхностного слоя. Специальной термообработкой в пространстве между иглами формировался перлитный промежуточный слой, как это представлено на схеме (рис. 4.32). С помощью растрового электронного микроскопа изучен характер множественного растрескивания упрочненного поверхностного слоя при различной его толщине в условиях одноосного растяжения "композиционного" плоского образца. Результаты представлены на рис. 4.33.

Как видно из рис. 4.33, характер множественного растрескивания существенно зависит от толщины h борированного слоя. Конкурентно развивается два типа микротрещин: вдоль сопряженных направлений τ_{max} и поперечные трещины. В тонких борированных слоях толщиной h < 80 мкм преимущественно развивается множественное растрескивание вдоль сопряженных направлений τ_{max} (рис. 4.33,a). С увеличением толщины h доля микротрещин 1-го типа уменьшается (рис. 4.33, δ) и при h > 100 мкм развиваются только периодически распределенные поперечные трещины (рис. 4.33,g,z).



Рис. 4.33. Изображения плоских граней разрушенных образцов с различной толщиной боридного слоя: 50 (а), 80 (б), 100 (в), 180 мкм (г), ×6 [13]

В полном соответствии с типом множественного растрескивания упрочненного поверхностного слоя изменяется пластичность упрочненных образцов при одноосном растяжении (рис. 4.34). Множественное растрескивание первого типа, совпадая с направлениями распространения на интерфейсе волн заселения, увеличивает пластичность образцов (кривые 1 и 2 на рис. 4.34). Уменьшение доли микротрещин 1-го типа уменьшает эффект увеличения пластичности (кривая 3 на рис. 4.34). Развитие только поперечных трещин приводит к снижению пластичности по сравнению с исходными образцами, которые не подвергались поверхностному упрочнению (кривые 4 и 5 на рис. 4.34). Более того, развитие только поперечных трещин катастрофически снижает все прочностные характеристики поверхностно упрочненных образцов. Это свидетельствует о существовании оптимальных значений толщины упрочненных поверхностных слоев, которые обеспечивают повышение всех механических характеристик материала, включая его пластичность. Подробный анализ этого вопроса представлен в работе [57].



Рис. 4.34. Кривые "напряжение деформация" образцов малоуглеродистой стали СТЗ с игольчатой границей раздела "борированный поверхностный слой – подложка", одноосное растяжение; толщина борированного слоя: 0 (1), 40 (2), 80 (3), 100 (4), 180 мкм (5) [13]

Очень тонкие напыленные покрытия хрупкого химического соединения TiN на образцах технического титана BT1-0 также обнаруживают при одноосном растяжении множественное растрескивание по сопряженным направлениям τ_{max} (рис. 4.35). Известно, что такие покрытия не только сохраняют высокую пластичность материала, но и увеличивают его усталостную прочность [60]. К сожалению, вопрос о волнах заселения в подобных материалах пока слабо изучен.



Puc.	4.35.	РЭМ-изов	бражение
покрыт	иия TiN,	толщиной	2 мкм,
нанесен	ного	на пое	верхность
технич	еского	титана	<i>BT1-0;</i>
растяж	кение,	<i>E</i> =10%.	Размер
изобраз	жения: 78	0×1038 мкм	² [13]

В заключение настоящей главы необходимо отметить следующее. Принципиально важная роль волн заселения в поверхностных слоях твердых тел в их пластичности при активном нагружении требует их комплексного анализа для каждого конструкционного материала и для каждого конкретного вида поверхностного упрочнения. Так, развитие волн заселения в поверхностных слоях высокопрочных сталей сопровождается перераспределением легирующих элементов в материале, которое обусловливает увеличение твердости экструдируемых мезополос локализованной деформации [30]. Другими словами, волны заселения в поверхностных слоях высокопрочных сталей не только не приводят к разупрочнению поверхностных слоев, но дополнительно их упрочняют. С другой стороны, перераспределение примесей сопровождается снижением пластичности материала. Отсюда следует, что главным критерием оценки влияния поверхностной обработки на пластичность материала является отсутствие деформационного упрочнения его поверхностного слоя в ходе активного нагружения. В условиях сверхпластичности этот критерий всегда выполняется.

Несовместность деформации упрочненного поверхностного слоя (или покрытия) и подложки неизбежно должна приводить к множественному растрескиванию поверхностного слоя в условиях внешних воздействий. Развитие множественного растрескивания упрочненного поверхностного слоя по сопряженным направлениям τ_{max} всегда является благоприятным, так как способствует совместности деформации мягкой подложки и труднодеформируемого поверхностного слоя (или покрытия). Поперечные трещины всегда нежелательны. Они уменьшают "живое" сечение образца, а также задерживают развитие волн заселения на интерфейсе "поверхностный слой – подложка".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Конева Н.И., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации // Изв.вузов. Физика. – 1990. – №2. – С. 89-106.
- Hansen N. New discoveries in deformed metals // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2001. – V.32. – P. 2917-2933.
- 3. Панин В.Е., Панин А.В. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твердом теле // Физ. мезомех. – 2005. – Т.8. – №5. – С. 7-15.
- 4. Панин А.В. Масштабные уровни деформации в поверхностных слоях нагруженных твердых тел и тонких пленках. – Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Томск, ИФПМ СО РАН, 2006. – 311 с.
- 5. Нестерова Е., Рыбин В., Зисман А. и др. ПЭМ-исследование и численное моделирование оборванной микрополосы сдвига, образовавшейся при ортогональном изменении пути деформирования // Вопросы материаловедения. 2003. № 1(33). С. 61-75.
- 6. Поздняков В.А. Развитие полос сдвига в аморфно-кристаллических металлических сплавах // ФММ. 2004. Т.97. №1. С. 9-17.
- Гектин А.В., Гектина И.В., Лаврентьев Ф.Ф. О связи процессов сбросообразования и двойникования в монокристаллах цинка // ФММ. – 1991. – №9. – С. 192-194.

- 8. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. – Новосибирск: Наука, 2008. – 198 с.
- 9. Альшиц В.И., Бережкова Г.В. О природе локализации пластической деформации в твердых телах. – М.: Наука, 1992. – 129 с.
- Панин А.В. Особенности пластической деформации и разрушения технического титана и малоуглеродистой стали, подвергнутых ультразвуковой обработке // ФММ. – 2004. – Т.98. – №1. – С. 109-118.
- Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Неравновесная термодинамика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. Корпускулярно-волновой дуализм пластического сдвига // Физ. мезомех. – 2008. – Т.11. – №2. – С. 9-30.
- Панин В.Е. Поверхностные слои как синергетический активатор пластического течения нагруженного твердого тела // МиТОМ. – 2005. – №7. – С. 62-68.
- Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / Под ред. В.Е. Панина. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 519 с.
- Анчев В.А., Скаков Ю.А. Влияние ультразвука на микротвердость и дислокационную структуру меди // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1974. – №11. – С. 132-139.
- 15. Муханов И.И. Импульсная упрочняюще-чистовая обработка деталей машин ультразвуковым инструментом. – М.: Машиностроение, 1978. – 44 с.
- 16. Кулемин А.В. Ультразвук и диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 200 с.
- 17. Марков Л.И., Устинов И.Д. Ультразвуковое алмазное выглаживание деталей и режущего инструмента. М.: Машиностроение, 1979. 54 с.
- Абрамов О.А., Добаткин В.И., Казанцев В.Ф. и др. Воздействие мощного ультразвука на межфазную поверхность металлов. – М.: Наука, 1986. – 277 с.
- 19. Макаров В.Ф., Юрова Г.П. Новый метод финишной обработки деталей газотурбинных двигателей // Металлообработка. – 2002. – №4. – С.12-14.
- Коломеец Н.П., Михайлов В.С. Применение ультразвуковой технологии для упрочнения сварных соединений и суперфинишной обработки деталей узлов трения // Судостроение. 2001. №4. С. 32-33.
- Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Дударев Е.Ф. и др. Влияние ультразвукового деформирования поверхности на структуру и механические свойства поликристаллического и наноструктурного титана // Изв. вузов. Физика. 2000. №9. С. 45-50.

- 22. Панин А.В., Казаченок М.С., Почивалов Ю.И. и др. Влияние исходного структурного состояния армко-железа на эффект ультразвуковой обработки // Изв.вузов.Физика. – 2009.– №1. – С. 74-82.
- Панин А.В., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В. и др. Формирование нанокристаллической структуры в поверхностных слоях стали ЭК-181 в процессе ультразвуковой обработки // Физ. мезомех. – 2009. – Т.12. – №2. – – С. 83-94.
- 24. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. – М.: Наука, 1983. – 280 с.
- Шугуров А.Р., Панин А.В. Механизмы периодической деформации системы пленка-подложка под действием сжимающих напряжений // Физ. мезомех. – 2009. – Т.12. – №3. – С. 23-32.
- 26. Панин А.В., Клименов В.А., Абрамовская Н.Л. и др. Зарождение и развитие потоков дефектов на поверхности деформируемого твердого тела // Физ. мезомех. 2000. Т.З. №1. С. 83-93.
- 27. Панин В.Е., Панин А.В., Моисеенко Д.Д. "Шахматный" мезоэффект интерфейса в гетерогенных средах в полях внешних воздействий // Физ. мезомех. 2006. Т.9. №6. С. 5-15.
- 28. Gong X.-Y., Clarke D.R. On the measurement of strain in coatings formed on a wrinkled elastic substrate // Oxid. Met. 1998. V.50. No.5-6. P. 355-376.
- Панин А.В. Нелинейные волны локализованного пластического течения в наноструктурных поверхностных слоях твердых тел и тонких пленках // Физ. мезомех. – 2005. – Т.8. – №3. – С. 5-17.
- Панин А.В., Почивалов Ю.И., Мельникова Е.А. и др. Закономерности деформации и разрушения малоактивируемой стали ЭК-181 при одноосном растяжении // ВАНТ, серия "Материаловедение и новые материалы". – 2009. – Вып. 2(75). – С. 66-74.
- Панин А.В., Леонтьева-Смирнова М.В., Чернов В.М. и др. Поверхностное упрочнение конструкционной стали ЭК-181 на основе многоуровневого подхода физической мезомеханики // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10. – №4. – С. 73-86.
- 32. Казаченок М.С., Панин А.В., Иванов Ю.Ф. и др. Влияние термического отжига на механическое поведение технического титана ВТ1-0, имеющего субмикрокристаллическую структуру в поверхностном слое или в объеме материала // Физ. мезомех. – 2005. – Т.8. – №4. – С. 37-44.
- Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. М.: Наука, 1990. – 272 с.
- 34. Лотков А.И., Батурин А.А., Гришков В.Н., Копылов В.И. О возможной роли дефектов кристаллического строения в механизмах фрагментации зе-

ренной структуры при интенсивной холодной пластической деформации металлов и сплавов // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10. – №3. – С. 67-79.

- 35. Панин В.Е., Моисеенко Д.Д., Жевлаков А.Л. и др. Зарождение мезополос неупругой деформации на интерфейсе "поверхностный слой – подложка" при нагружении неравновесного твердого тела // Физ. мезомех. – 2006. – Т.9. – Спец.вып. – С. 13-16.
- Агеев В.Н., Бекман И.Н., Бурмистрова О.П. и др. Взаимодействие водорода с металлами. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
- Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Носов В.К. и др. Влияние термической обработки и легирования водородом на структуру и деформируемость титановых сплавов при нормальной температуре // МиТОМ. – 2002. – №5. – С. 17-21.
- 38. Мальков А.А., Автономов Е.П. О водородном пластифицировании титанового сплава ВТ8М // Металлы. 2003. №1. С. 22-25.
- Носов В.К., Колачев Б.А. Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 120с.
- 40. Колачев Б.А., Полоскин Ю.В., Седов В.И. и др. Влияние водорода на структуру и механические свойства титанового сплава ВТ3-1 // МиТОМ. 1992. №1. С. 33-35.
- 41. Анисимова Л.И., Аксенов ЮА., Бадаева М.Г. и др. Обратимое легирование водородом и деформация титанового сплава ВТ6 // МиТОМ. 1992. №2. С. 43-45.
- Соколова Т.А., Соколов Б.К., Гервасьева И.В. и др. Влияние водорода на текстуру и механизм деформации при холодной прокатке β-титанового сплава // ФММ. – 1999. – Т.88. – №3. – С. 99-105.
- Баумбах Х., Кренинг М., Тюрин Ю.И. и др. Неравновесные системы металл-водород. Титан, нержавеющая сталь. Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2002. 350 с.
- 44. Колачев Б.А., Садков В.В., Былов Б.Б. и др. Влияние водорода на сопротивление усталости титанового сплава ВТ6Ч при различных условиях нагружения // МиТОМ. – 2003. – №4. – С. 9-13.
- 45. Колачев Б.А. Обратимое легирование титановых сплавов водородом // Ми-ТОМ. – 1993. – №10. – С. 28-31.
- Tolpygo V.K. and Clarke D.R. Wrinkling of α-alumina films grown by oxidation – II. Oxide separation and failure // Acta. Mater. – 1998. – V.46. – No.14. – P. 5167-5174.
- 47. Панин В.Е., Панин А.В., Елсукова Т.Ф. и др. Эффект "шахматной доски" в распределении напряжений и деформаций на интерфейсах в нагруженном твердом теле: экспериментальная верификация и механизмы мезоскопического каналирования // Физ. мезомех. 2005. Т.8. №6. С. 97-105.

- Исаков М.Г., Изотов В.И., Филиппов Г.А. Особенности охрупчивания малоуглеродистой низколегированной ферритной стали при растяжении в условиях наводороживания // ФММ. – 2000. – Т.90. – №4. – С. 105-111.
- 49. Целлермаер В.Я., Громов В.Е., Закиров Д.М. и др. Водородное охрупчивание ферритно-перлитных сталей при волочении // Изв. вузов. Физика. – №6. – Вып.3. – 1996. – С. 97-108.
- 50. Изотов В.И., Поздняков В.А., Филиппов Г.А. Влияние исходной структуры на особенности разрушения наводороженной малоуглеродистой стали // ФММ. –2002. Т.93. №6. С. 101-107.
- Исаков М.Г., Изотов В.И., Карпельев В.А. и др. Кинетика образования повреждений малоуглеродистой низколегированной стали при насыщении водородом // ФММ. – 2000. – Т.90. – №3.– С. 97-103.
- Панин В.Е., Слосман А.И., Колесова Н.А. Закономерности пластической деформации и разрушения на мезоуровне поверхностно-упрочненных образцов при статическом растяжении // ФММ. – 1996. – Т.82. – Вып.2. – С. 129-136.
- Банин В.Е., Слосман А.И., Колесова Н.А. О механизмах фрагментации на мезоуровне при пластической деформации поверхностно-упрочненной хромистой стали // ФММ. – 1997. – Т.84. – Вып. 2. – С. 130-135.
- 54. Попов А.А., Ильин А.А., Демаков С.Л. и др. О природе *X*-фазы в сплавах *Ti-Nb-H* // Металлы. 1995. №6. С. 52-58.
- 55. Назимов О.П., Ильин А.А., Коллеров М.Ю. О состоянии водорода в титане // Журнал физической химии. 1980. №11. С. 2774-2777.
- 56. Панин С.В., Коваль А.В., Трусова Г.В. и др. Влияние геометрии и структуры границы раздела на характер развития пластической деформации на мезомасштабном уровне борированных образцов конструкционных сталей // Физ.мезомех. – 2000. – Т.3. – №2. – С. 99-115.
- Банин С.В. Деформация и разрушение на мезоуровне поверхностно упрочненных материалов. Дис. ... д-ра техн. наук. Томск, ИФПМ СО РАН, 2004. 507 с.
- 58. Panin S.V., Goldstein R.V. Sliding mode of multiple cracking of thin coatings // Physical Mesomechanics. 2007. T.10. №1-2. C. 111-112.
- Panin V.E., Goldstein R.V., Panin S.V. Mesomechanics of multiple cracking of brittle coatings in a loaded solid // International Journal of Fracture. - 2008. -V.150. - P. 37-53.
- 60. Смыслов А.М., Щипачев А.М. Прогнозирование усталостной долговечности титанового сплава ВТ18У при высоких температурах с учетом технологии обработки // Авиационная техника. – 1999. – №2. – С. 167-178.

Глава 5. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий – эффективный способ упрочнения конструкционных материалов

В настоящее время учеными всего мира интенсивно ведется разработка научных основ технологий получения новых материалов с уникально высокими механическими характеристиками путем создания в них наноструктуры с размерами зерен менее 100 нм. Впервые понятие о нанокристаллических материалах было введено в науку Глейтером [1], и подразумевало класс материалов, в которых объем отдельных структурных элементов (зерен) должен быть меньше объема границ раздела между ними. В таком случае размер зерен должен быть не более 5...6 нм. Однако оказалось, что материалы показывают необычно высокие характеристики и в случаях, когда размеры зерен гораздо больше указанных. Поэтому в настоящее время наноструктурными принято считать материалы с размерами зерен менее 100 нм. Действительно, на практике физикомеханические характеристики материалов улучшаются по мере измельчения зеренной структуры. Основные различия в поведении наноструктурных и обычных материалов связаны с тем, что в первом случае значительную роль играет сильное увеличение объемной доли границ раздела. Это приводит к новым физическим явлениям и уникальным свойствам, присущим наномасштабу.

Для получения объемных наноматериалов применяются три основных технологических метода: порошковая технология, интенсивная пластическая деформация, контролируемая кристаллизация из аморфного состояния. Для наноструктурирования поверхностного слоя материалов разработаны определенные способы нанесения покрытий и ионно-плазменно-пучковой обработки.

В настоящее время в промышленности широко применяются магнетронные и вакуумно-дуговые покрытия с микрозернистой структурой на основе соединений переходных металлов, которые характеризуются высокой твердостью (20...35 ГПа), износостойкостью, коррозионной стойкостью и др. Их недостаток - значительная хрупкость, низкая окислительная стойкость, что ухудшает эксплуатационные характеристики покрытий. Для преодоления этого недостатка и повышения работоспособности изделий машиностроения с такими покрытиями были разработаны различные виды комбинированных обработок. Одной из разновидностей таких обработок для повышения твердости поверхностей изделий машиностроения является дуплексная обработка [2]. Например, сочетание азотирования или ионной имплантации поверхности с нанесением микрослоистых композиционных покрытий с чередующимися твердыми и мягкими (металлическими) слоями толщиной в доли и единицы микрометров. Такая модификация поверхности изделия в определенной степени увеличила несущую способность и усталостную прочность системы "подложка-покрытие". Однако ресурс повышения эффективности за счет совершенствования поверхностного слоя на микроуровне оказался ограниченным и в настоящее время практически исчерпан.

Механизмы деформации и разрушения микрозернистых и нанозернистых компактных материалов принципиально различаются. В компактных микрозернистых материалах при механическом нагружении развитие в отдельном зерне первичного одиночного скольжения дислокаций обусловливает возникновение на встречной границе зерна периодического распределения микроконцентраторов напряжений, которые генерируют дислокации в смежном зерне, а также аккомодационные сдвиги в приграничной зоне исходного зерна. Этим обеспечивается самосогласование деформации в разориентированных зернах поликристалла.

Для того чтобы ограничить движение дислокаций в микрозернистых покрытиях были разработаны многослойные покрытия, в которых чередуются микрослои толщиной 0.05...0.5 мкм, состоящие из отличающихся по составу и структуре твердых керамических материалов [3,4]. В работе [3] было показано, что покрытия, состоящие из слоев нитридов или карбидов металлов группы IV, чередующихся со слоями нитридов, карбидов, боридов или силицидов металлов VI группы, толщина которых составляет 15...40 % от толщины первых слоев из соединений IV группы, имеют твердость и износостойкость более высокую, чем однослойные покрытия из тех же соединений. Однако их хрупкость существенно не уменьшилась.

В работе [4] были получены микроструктурные покрытия из чередующихся слоев *TiN-Cr*N (рис. 5.1,*a*,*б*). Эти микрослоистые покрытия показали существенное увеличение твердости по мере уменьшения толщины отдельных слоев. После отжига при температуре $850^{\circ}C$ в течение 5...7 мин в соляной ванне слоистая структура покрытия, как видно на фотографии (рис. 5.1,*в*), сохранилась. При этом микротвердость их не изменилась, хотя состав покрытия по толщине стал практически равномерным (рис. 5.1,*г*). По-видимому, на режущих инструментах с такими покрытиями, где обычно температура в зоне контакта инструмент-деталь достигает $800...900^{\circ}C$, сохранение такой многослойной структуры должно способствовать обеспечению высокой работоспособности режущей кромки.

В нанокристаллических материалах большая протяженность квазиаморфных границ зерен обусловливает определяющую роль механизмов деформации нано- и мезомасштабных уровней.

Микроконцентраторы напряжений, которые должны возникать при развитии внутризеренного скольжения эффективно релаксируют. Возрастание внешних деформирующих напряжений обусловливает развитие мезополос локализованной деформации и интенсивное скольжение по квазиаморфным границам зерен. Резко возрастает роль поворотных мод деформации, что сопровождается образованием трещин. Пластичность наноструктурных материалов оказывается очень низкой. Для управления этими процессами необходим анализ участия в них сил межатомного взаимодействия на наномасштабном уровне.



Рис. 5.1. Электронно-микроскопические изображения (а, в) поперечного сечения микрослоистого покрытия на подложке из стали 7XHM и распределение в нем концентраций Ті, Сг, Fe (б, г) до (а, б) и после отжига (в, г)

Механические свойства наноструктурных покрытий характеризуются их твердостью H, коэффициентом упругого возврата W_c , приведенным модулем Юнга $E^* = E/(1-v^2)$, где E – модуль Юнга, v – коэффициент Пуассона [7]. Эти величины можно определить наноиндентированием из кривых нагружения-разгружения.

На рис. 5.2 приведен типичный пример таких кривых. Площадь между этими кривыми соответствует энергии пластической деформации, а площадь под кривой разгрузки примерно соответствует энергии упругой деформации. Глубина индентирования определяет твердость покрытия.

Для получения достоверных результатов эти измерения следует проводить при выполнении определенных условий [8]. Необходимо, чтобы толщина покрытия составляла не менее 5 мкм, глубина погружения индентора не более 5% от толщины покрытия, выдержка под нагрузкой не менее 60 с и расчет механических характеристик следует производить при максимальной нагрузке. В противном случае измерения будут неточными. Например, для нанокомпозитного покрытия TiN/Si_3N_4 толщиной 4 мкм на подложке из нержавеющей стали твердость, измеренная наноиндентором Берковича, составила 45 ГПа (при максимальной нагрузке 35...70 мН), в то время как твердость, измеренная по Виккерсу, оказалась 60...80 ГПа.



Рис. 5.2. Кривые наноиндентирования покрытия TiAlN, полученные с помощью прибора NanoHardenessTester, CSM

Как правило, твердость и модуль Юнга коррелируют в определенной степени. Зная эти величины, можно оценить уровень сопротивления покрытия пластической деформации, который тем выше, чем больше отношение H^3/E^{*2} . Обычно это отношение составляет 0.15...1.52 ГПа [5]. Например, для двухфазных нанокристаллических покрытий *TiC-TiB*₂ отношение H^3/E^{*2} составило 1.575 ГПа при твердости около 75 ГПа [9]. Для увеличения сопротивления пластической деформации нужно при высокой твердости стремиться к минимально возможному модулю Юнга, что, в частности, имеет место при размерах зерен менее 10 нм. Например, путем оптимизации наноструктуры и двухосных напряжений за счет уменьшения размеров зерен в покрытиях стехиометрического нитрида титана их твердость (*H*) была увеличена от 33 до 56 ГПа, в то время как приведенный модуль Юнга (*E**) изменился от 402 до 480 ГПа. Таким образом, отношение H^3/E^{*2} увеличилось от 0.222 до 0.806 ГПа [9].

Существуют два основных технологических способа управления размерами и ориентацией зерен на наноуровне в однослойных покрытиях. Это ионная бомбардировка и смешивание химических элементов в процессе осаждения покрытия. Рассмотрим их подробнее в следующих разделах.

5.1. Наноструктурирование покрытий и поверхностных слоев ионной бомбардировкой

5.1.1. Бомбардировка низкоэнергетическими ионами в процессе осаждения покрытий

С помощью ионной бомбардировки можно управлять механизмом образования покрытия в процессе роста при помощи энергии, поставляемой в конденсат ионами. Кинетическая энергия бомбардирующих ионов превращается в тепловую в нанолокальных объемах, которые затем охлаждаются с крайне высокими скоростями около 10¹⁴ К/с [5]. Ионная бомбардировка в процессе осаждения также увеличивает плотность центров зародышеобразования, подвижность атомов, уменьшает количество вакансий и пор, вводит тепловую энергию непосредственно в поверхностную зону, стимулируя протекание реакций и диффузионных процессов. Для каждой температуры и типа соединения существует определенный интервал энергий осаждаемых частиц, в котором идущие на поверхности подложки взаимно-конкурирующие процессы зарождения, движения и аннигиляции радиационных дефектов приводят к наиболее совершенной структуре. В частности, ионная бомбардировка приводит к уменьшению размеров зерен, способствуя формированию нанокристаллических пленок. Регулируя энергию и плотность потока бомбардирующих ионов, можно управлять размерами зерен и кристаллитов (субзерен) в них. Рассмотрим конкретные примеры влияния энергии ионов на размеры кристаллитов при осаждении субмикрозернистых (с размерами зерен 200...300 нм) вакуумно-дуговых покрытий TiCrN и CrN.

На рис. 5.3 приведены кривые зависимости размеров субзерен в покрытии *TiCrN* от потенциала подложки. Видно, что минимальные размеры кристаллитов находятся в пределах 8...10 нм при потенциале подложки около 200 В (в данном случае и в дальнейших примерах имеется в виду отрицательный потенциал, ускоряющий положительные ионы к подложке). При дальнейшем повышении потенциала размеры субзерен увеличиваются, вероятно, за счет повышения температуры в зоне конденсации. При этом субзерна в покрытии, осаждаемом на подложке из твердого сплава, несколько больше, чем на подложке из быстрорежущей стали.

Другой пример управления размерами кристаллитов в субмикрозернистых покрытиях путем изменения энергии бомбардирующих ионов приведен на рис. 5.4 для случая осаждения однослойного покрытия *CrN* вакуумно-дуговым способом [11].

Размеры кристаллитов *CrN* снижаются от 45 нм до ~ 8 нм с увеличением потенциала подложки в пределах 0...150 В; при дальнейшем увеличении энергии намечается тенденция к их росту.



Рис. 5.3. Зависимость размеров субзерен в покрытии TiCrN от потенциала подложки из твердого сплава (1) и бысторежущей стали (2) [10]

Рис. 5.4. Зависимость размеров субзерен в покрытии CrN от потенциала подложки [11]

Протекание рекристаллизационного процесса происходит из-за возрастания температуры в поверхностном слое, который разогревается под воздействием ионной бомбардировки (рис. 5.5).



Рис. 5.5. Зависимость размеров субзерен в покрытии CrN от температуры подложки [11]

Бомбардировка ионами покрытия в процессе осаждения может приводить к изменению морфологии строения зерен в нем. Так, при приложении потенциала смещения к подложке в пределах 0...-200 В в процессе роста в покрытии *TiN* формируется столбчатая структура зерен (рис. 5.6,*a*) с поперечным размером столбцов 25...40 нм [12]. При повышении энергии бомбардирующих ионов механизм роста покрытия изменяется. Видно (рис. 5.6,*б*), что при приложении потенциала смещения к подложке -500 В покрытие приобретает глобулярную структуру в соответствии с моделями Демчишина-Мовчана [13] и Торнтона [14], состоящую из зерен примерно равноосной формы с поперечным размером 12...16 нм.



Рис. 5.6. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения покрытий TiN, полученных при температуре подложки 500°С и потенциале смещения 200 В (а) и 500 В (б) [12]

Из этих примеров видно, что на размеры зерен влияют не только энергия ионов, но и состав покрытия, материал и температура подложки, давление газа. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо оптимизировать процесс осаждения для достижения желательных результатов.

5.1.2. Бомбардировка высокоэнергетическими ионами после осаждения покрытий

Управление структурой покрытия в процессе осаждения осуществляется экспериментальным подбором комбинации режимов напыления, концентраций легирующих элементов, парциальных давлений рабочей газовой смеси, температуры подложки, методов и режимов сопровождающей ионной бомбардировки. Вследствие узкого диапазона давлений газа, при котором можно совмещать работу магнетронов и ионных источников, существуют определенные рамки при одновременном их применении в процессе нанесения покрытия.

Другим эффективным способом направленного изменения структуры и состава покрытий может стать бомбардировка пучками ионов высокой энергии после осаждения покрытия, поскольку он не накладывает никаких ограничений на конструкцию ионных источников [15]. При этом может быть создан высокий градиент концентрации легирующих элементов и радиационных дефектов в поверхностном слое покрытия, что приводит при последующем отжиге к значительному диффузионному перераспределению элементов по толщине покрытия [16]. Путем повышения тока ионного пучка на величину, достаточную для активации диффузионной подвижности атомов, можно стимулировать процесс структурных и фазовых превращений на достаточно большую глубину в покрытии. Одними из наиболее подходящих для этих целей ионных источников являются вакуумно-дуговые типа "ДИАНА" [17] или "MEVVA" [18], генерирующие импульсные высокоэнергетические пучки металл-металлоидных ионов, особенно эффективных для ионной имплантации нитридов и карбидов переходных металлов. Ионно-пучковая обработка позволяет синтезировать покрытия с изменяющимся по глубине структурно-фазовым составом, так называемые градиентные наноструктурные покрытия. Нижний слой таких покрытий имеет хорошее сопряжение с подложкой и высокую несущую способность, верхний – обеспечивает функциональные характеристики покрытий (твердость, износостойкость, жаростойкость и пр.), средний – служит в качестве переходного связующего и должен обладать высокой прочностью и достаточной вязкостью.

В работе [19] и [20] исследована возможность получения градиентных нанокомпозитных покрытий на основе перспективных систем Ti-Al-B-N и Ti-Al-Cr-B-N путем магнетронного осаждения покрытий TiN и TiAlN с последующей обработкой их высокоэнергетическим пучком ионов, соответственно, $(Al+B)^+$ и $(Cr+B)^+$. Осаждение покрытий TiN проводилось на установке вакуумного напыления типа "Квант" [21] при помощи магнетрона с мишенью из титана, покрытий TiAlN - с мишенью из сплава Ti (~70 ат.%) и Al (~30 ат.%). Покрытия осаждались при температуре 573 К в реактивной среде из смеси газов аргона и азота с соотношением парциальных давлений 5: 1, соответственно. Потенциал смещения на подложке варьировали от U_s=0 В до -200 В для обеспечения необходимой структуры покрытий. В качестве подложек применяли закаленные и отпущенные по стандартным режимам образцы из сталей 38ХН3МФА и Р6М5. Модифицирование напыленных покрытий композиционными пучками ионов (*Al+B*)⁺ [22] проводилось с помощью вакуумно-дугового импульсного ионного источника "ДИАНА-2", встроенного в рабочую камеру установки напыления. Ускоряющее напряжение равно 80 кВ, амплитуда тока ионного пучка – до 750 мА, частота импульсов – 50 Гц, длительность импульса – 250 мкс. Облучение ионным пучком выполнялось при дозах от 32 до 112 мКл/см². Для получения двухэлементных ионных пучков использовались композиционные катоды, изготовленные методом порошковой металлургии. Для обеспечения стабильного горения вакуумной дуги в катодной системе ионного источника композиционный катод должен отвечать определенным требованиям по величине электропроводности, теплопроводности, механической прочности и пористости материала. Оптимальные составы применяемых катодов AlB и CrB, отвечающие этим требованиям, содержали, соответственно, {~25 at.% Al -~75 ат.% *B*} и {~60 ат.% *Cr* – ~40 ат.% *B*}.

Бомбардировка покрытия ионным пучком приводит к изменению его химического состава. На рис. 5.7 приведены концентрационные профили поверхностного слоя покрытия TiN, модифицированного пучком ионов $(Al+B)^+$ с различной энергией и дозой, полученные методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ). Видно, что при выбранных условиях ионной бомбардировки внедрение атомов алюминия и бора может происходить в поверхностный слой на глубину до 240 нм. Изменение ускоряющего напряжения от 60 до 80 кВ приводит к повышению энергии имплантируемых ионов и, соответственно, к увеличению глубины их проникновения в покрытие. С ростом дозы облучения увеличивается высота максимума на кривой распределения внедренных атомов по толщине покрытия. При этом в модифицированном поверхностном слое толщиной 200 нм, средние концентрации титана и азота уменьшаются, а алюминия и бора увеличиваются. При максимальной дозе облучения равной 104 мКл/см², C_{Ti} и C_N достигают – 38 и 35 ат.%, соответственно, а C_{Al} и C_B – 18 и 9 ат.%. Для сравнения исходное покрытие отвечает составу: C_{Ti} – 58 ат.% и C_N – 42 ат.%.



На рис. 5.8 показано изменение химического состава поверхностного слоя покрытия *TiAlN* после бомбардировки пучком ионов $(Cr+B)^+$ с различной энергией и дозой, полученные методом МСВИ. При этом значительное влияние на концентрационные профили элементов в поверхностном слое покрытия *TiAlN* оказывает доза облучения. Видно, что внедрение ионов *Cr* и *B* в покрытие происходит также примерно на одинаковую глубину ~160...180 нм. Исходные покрытия состоят из ~35 ат.% *Ti*, ~15 ат.% *Al* и ~50 ат.% *N*. Увеличение дозы облучения приводит к перераспределению концентраций элементов в поверхностном

слое. При этом средние концентрации C титана, алюминия и азота уменьшаются, а хрома и бора увеличиваются так, что при максимальной дозе облучения 128 мКл/см² C_{Cr} и C_B достигают, соответственно, 26 и 36 ат.%, а C_{Ti} , C_{Al} и C_N – 10, 5 и 23 ат.%.



С помощью рентгеноструктурного анализа (PCA) установлено, что исходные покрытия *TiN* состоят из одной фазы *TiN* с кубической решеткой *B1* типа *NaCl* с параметром 0.426 нм и средним размером зерен в пределах 40...50 нм (рис. 5.8,*a*). Имплантация ионов алюминия и бора в покрытие *TiN* приводит, вопервых, к уменьшению относительной доли зерен с ориентацией (200) и соответствующему увеличению с ориентацией (111), причем с ростом дозы облучения этот эффект возрастает. Во-вторых, изменяется фазовый состав поверхностного слоя. Объемная доля основной фазы *TiN* уменьшается до 86% при дозе облучения 32 мКл/см², и 57% при дозе – 64 мКл/см². Образуются новые фазы: $Ti_{1-x}Al_xB_2$ с гексагональной решеткой *P6/mmm* и объемной долей 12% и 37% при дозах облучения 32 и 64 мКл/см², соответственно, в небольшом количестве (2...6)% – *TiB* с орторомбической решеткой и *Ti₃AlN* с кубической решеткой (рис. 5.9,*6*,*6*). С увеличением дозы облучения до 104 мКл/см² объемные доли ос-

новной фазы *TiN* и дополнительной $Ti_{1-x}Al_xB_2$ уменьшаются до 35 и 7 об.%, соответственно, в то время как *TiAlN* и *TiB* увеличиваются до 42 и 12 об.% (рис. 5.9,*г*). В небольшом количестве ~4 об.% появляются также новые фазы AlB_{10} и AlB_{12} . Средний размер зерен основной фазы *TiN*, оцененный на основе данных PCA, и равный 45...50 нм в исходных покрытиях, уменьшается при бомбардировке ионным пучком поверхностного слоя вплоть до 10...15 нм при дозе 104 мКл/см².



Рис. 5.9. Рентгенограммы покрытия TiN: (a) - исходного; (б) - обработанного пучком ионов $(Al+B)^+$ при ускоряющем напряжении U=80 кВ и дозе облучения $D=32 \text{ мКл/см}^2$; (в) - то же при $D=64 \text{ мКл/см}^2$; (г) - то же при $D=104 \text{ мКл/см}^2$

С помощью РСА также установлено, что исходные покрытия *TiAlN* состоят из одной фазы – твердого раствора на основе соединений *TiN-AlN* с преимущественной ориентацией зерен – (111). Имплантация ионов хрома и бора в покрытие *TiAlN* приводит, во-первых, к увеличению относительной доли зерен с ориентацией (111), причем с ростом дозы облучения этот эффект возрастает. Вовторых, изменяется фазовый состав поверхностного слоя. Объемная доля основной фазы *TiAlN* уменьшается до 73 и 75 об.%, соответственно, при дозах облучения 32 и 128 мКл/см². При дозе облучения 32 мКл/см² образуются новые фазы – *Cr₂Ti* и *AlN* с объемной долей 9 и 5 об.%, соответственно, а также в небольшом количестве (1...3 об.%) *AlB*₁₂ и *CrB*₄. С увеличением дозы облучения до 128 мКл/см² объемная доля фаз AlB_{12} и CrB_4 увеличивается до 10 и 7 об.%, соответственно, в то время как AlN и Cr_2Ti уменьшается до 2.5 и 0 об.%.

Обработка поверхности *TiN* покрытий пучком ионов $(Al+B)^+$ приводит к повышению нанотвердости и износостойкости поверхностного слоя (табл. 5.1). С увеличением дозы облучения эффект возрастает. При дозе 64 мКл/см² износостойкость повышается в ~ 3 раза, нанотвердость на ~29%. Дальнейшее повышение дозы до 104 мКл/см² приводит к весьма значительному возрастанию износостойкости и нанотвердости до значений в ~4 и 1.6 раза превышающие исходные, соответственно. Известно [23], что покрытия на основе *TiN* с текстурой (111) имеют более высокую износостойкость и твердость по сравнению с покрытиями (200). Это может быть одной из причин наблюдаемого повышения трибологических и механических свойств покрытий при ионно-лучевой бомбардировке. Другой причиной может быть зернограничное упрочнение за счет уменьшения размера зерен, что, согласно соотношению Холла-Петча [24], ведет к повышению прочности поликристаллических материалов.

Таблица 5.1. Средние значения нанотвердости H, износостойкости $\Delta t/\Delta m$ и модуля упругости E покрытий TiN в зависимости от дозы облучения

Режим обработки покрытий	Н, ГПа	Е, ГПа	$\Delta t/\Delta m$, ×10 ⁶ c/ Γ
Исходное состояние	25.7±1.4	433±25	0.7±0.1
Облучение с дозой 32 мКл/см ²	28.9±1.5	448±22	1.5±0.2
Облучение с дозой 64 мКл/см ²	33.1±1.6	436±31	1.9±0.2
Облучение с дозой 104 мКл/см ²	40.2±1.6	471±24	2.8±0.3

Также имеет место вероятное дисперсионное упрочнение за счет выделения высокодисперсной износостойкой боридной фазы. Высокая величина износостойкости покрытий, обработанных пучком ионов $(Al+B)^+$ с высокой дозой облучения, также может быть связана с повышенным содержанием алюминия в покрытии, приводящем к переходу основной фазы *TiN* в твердый раствор *TiAlN*. В исследуемых условиях имеет место окислительное изнашивание. В процессе трения температура поверхностного слоя покрытия повышается. При этом, как показано в [25], алюминий диффундирует к поверхности и, соединяясь с кислородом, образует защитный слой Al_2O_3 , затрудняющий дальнейшее окисление покрытия. Более высокая концентрация алюминия способствует созданию более мощного защитного слоя Al_2O_3 .

При бомбардировке пучком ионов $(Cr+B)^+$ покрытий *TiAlN* обнаруживается другой вид изменения нанотвердости и износостойкости поверхностного слоя (табл. 5.2). В этом случае при дозе облучения 32 и 64 мКл/см² износостойкость вначале значительно уменьшается в ~9 и 3 раза, нанотвердость в ~3.5 и ~1.2, соответственно. При дальнейшем повышении дозы до 128 мКл/см² износостойкость также, как в случае с покрытием TiN, облученным ионами $(Al+B)^+$, значительно возрастает в ~4.5 раза, тогда как нанотвердость остается практически неизменной в сравнении с исходным значением. Низкая величина износостойкости облученных пучком ионов $(Cr+B)^+$ покрытий при малой и средней дозе может быть обусловлена выделением хрупкой фазы Cr₂Ti в поверхностном слое, приводящем в процессе изнашивания к хрупкому разрушению покрытия, и дальнейшему переходу механизма изнашивания от окислительного к абразивному. Кроме того, известно [26], что фаза AlN, которая также выделяется при малых дозах облучения, обладает низкой твердостью и износостойкостью. Это также может быть причиной наблюдаемого снижения трибологических и механических свойств покрытий при ионно-лучевой бомбардировке в диапазоне малых и средних доз облучения. Повышение износостойкости покрытий при высокой дозе облучения связывается с механизмом дисперсионного упрочнения поверхностного слоя при выделении высокодисперсных износостойких боридных фаз *AlB*₁₂ и *CrB*₄.

Таблица	5.2. V	Ізменение	трибомехан	ических	свойств	покрытий	TiAlN	при	обрабоп	пке
пучком и	юнов ($(Cr+B)^+$								

Режим обработки покрытий	Н, ГПа	$\Delta t/\Delta m, \times 10^6 \text{ c/r}$
Исходное состояние	39.3 ± 0.8	2.09
Облучение с дозой 32 мКл/см ²	37.9 ± 0.6	0.23
Облучение с дозой 64 мКл/см ²	33.1 ± 0.5	0.75
Облучение с дозой 128 мКл/см ²	40.1 ± 0.7	9.60

*(H – нанотвердость, $\Delta t / \Delta m$ – износостойкость)

5.1.3. Ионная бомбардировка поверхностного слоя подложек из сталей

Наноструктурирование поверхностных слоев является одним из наиболее эффективных способов их упрочнения, которое обеспечивает максимально однородное распределение напряжений на интерфейсе "упрочненный поверхностный слой - подложка". Наличие в наноструктуре квазиаморфной фазы обеспечивает эффективную релаксацию в наноструктурном поверхностном слое концентраторов напряжений всех масштабов, приводя к значительному повышению механических свойств нагруженного твердого тела.

Проиллюстрируем сказанное на примере наноструктурированных поверхностных слоев высокопрочных сталей 30ХГСН2А-ВД и ВНС-5 [27-29], широко используемых в авиастроении. Наноструктурирование проводилось с помощью бомбардировки поверхности композиционным ионным пучком $(Al+B)^+$. Как

видно из рис. 5.10, в результате в поверхностном слое происходит фрагментация исходных зерен. На картине микродифракции появляются прерывистые дифракционные кольца, свидетельствующие о наноструктурировании поверхностного слоя. Размеры субзерен уменьшаются до 10...20 нм, а их азимутальная разориентировка достигает 15...20°. Плотность дислокаций в наноструктуре очень велика ~ 1.0×10^{11} см⁻².

В результате имплантации в поверхностный слой композиций ионов происходит выделение тонкодисперсных частиц карбидов и боридов, которые стабилизируют высокодефектную наноструктуру. Совместное влияние всех указанных факторов обеспечивает значительное возрастание эксплуатационных характеристик сталей.



Рис. 5.10. Микроструктуры (а,в) поверхностного слоя высокопрочной стали 30ХГСН2А-ВД и картины микродифракции (б,г), полученные с помощью ПЭМ; а,б - исходный образец, в,г - после бомбардировки пучком ионов при дозе облучения 32 мКл/см⁻²

В таблице 5.3 приведены значения нанотвердости H, износостойкости $\Delta t/\Delta m$, а также относительная величина повышения предела выносливости и долговечности. Величина эффектов зависит от вида имплантируемых ионов, дозы облучения и материала катода. При увеличении дозы облучения отмечено повышение и нанотвердости, и изностостойкости, соответственно, в ~2.1 и 2.8 раза. При этом наилучший комплекс трибомеханических свойств достигается при дозе облучения 32 мКл/см⁻², поскольку при дальнейшем увеличении дозы

рост нанотвердости прекращается, а износостойкость начинает уменьшаться. Подобные эффекты наблюдаются на стали BHC-5.

Таблица 5.3. Изменение механических свойств высокопрочных сталей при ионнопучковом наноструктурировании поверхностного слоя

Материал	Доза	Н, ГПа	$\Delta t/\Delta m, \times 10^2$	Повышение	Повышение
образцов	облучения,		с/мг	предела	долговечности
	мКл/ см ⁻²			выносливости	
Сталь	-	4.7±0.3	2.6±0.3	-	-
30ХГСН2	32.0	9.9±1.0	7.1±0.6	3234%	540
А-ВД	48.0	10.1±1.1	6.2±0.5	3033%	836
Сталь	-	8.2±0.8	5.3±0.6	-	-
BHC-5	32.0	12.0±0.9	10.3±1.0	1822%	220

В процессе поверхностной обработки пучком ионов азота стали ВНС-5 формируется модифицированный слой, характеризующийся достаточно однородным распределением зерен по размеру, со средним размером ~50 нм (рис. 5.11). Измерение микротвердости в приповерхностном слое с помощью наноиндентирования показало ее увеличение до 9.4 ГПа против значения 5.8 ГПа, характерной для исходных образцов стали ВНС-5.



Рис. 5.11. Морфология поверхностного слоя высокопрочной стали ВНС-5, имплантированного ионами N^+ ; атомно-силовая микроскопия

На рис. 5.12 приведены кривые течения образцов высокопрочной стали ВНС-5. Образцы в исходном состоянии имели следующие механические характеристики: $\sigma_{0.2}$ =450 МПа, σ_B =1700 МПа, δ =20%. Для имплантированных образцов увеличения предела текучести не наблюдали. Однако их пластичность, равно как и форма кривых течения отличались от таковых для образцов в исходном состоянии: бомбардировка ионами азота привела к увеличению δ до 22.4%.



Рис. 5.12. Кривые течения образцов ВНС-5: 1) в исходном состоянии; 2) после обработки пучком ионов N⁺

Проведенный анализ изображений поверхности рабочей части исследуемых образцов (рис. 5.13), полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии после их разрушения, вполне объясняет наблюдаемое различие кривых течения.



Рис. 5.13. РЭМ-изображения поверхности разрушенных образцов высокопрочной стали ВНС-5, снятые вблизи места разрушения; а) исходное состояние, б) ионная имплантация N^+ ; увеличение ×2000. Размер изображения 100×140 мкм

В образцах в исходном состоянии в области шейки наблюдается формирование мелких микротрещин, ориентированных преимущественно по нормали к направлению нагружения. В образце, имплантированном ионами азота, основу деформационного рельефа составляют преимущественно мезоламели локально экструдированного материала, протяженность которых может превышать 100 мкм, ориентированные в направлении максимальных касательных напряжений. Это значительно превышает средний размер зерна в объеме поликристалла. Последнее означает, что сдвиги в ионно-имплантированном поверхностном слое не определяются кристаллографической природой основного материала. Их большая протяженность в направлении максимальных касательных напряжений свидетельствует о низкой сдвиговой устойчивости наноструктурированного ионной имплантацией поверхностного слоя. Именно это обстоятельство обеспечивает эффективную релаксацию опасных концентраторов напряжений, которые возникают при сопряжении поверхностного слоя и подложки.

При растяжении данный эффект обусловливает повышение пластичности образца. Еще больший эффект наблюдается при циклическом нагружении в испытаниях на усталостное разрушение. В этом случае основной образец нагружается в упругой области, а его поверхностные слои испытывают пластическую деформацию. Несовместность деформации поверхностного слоя и подложки обусловливает зарождение в поверхностном слое усталостных трещин, развитие которых завершается усталостным разрушением образца в целом.

В условиях циклического нагружения наноструктурирование ионной имплантацией поверхностного слоя стали ВНС-5 приводит к значительному повышению усталостной прочности материала. Так, количество циклов до разрушения образцов в исходном состоянии составляет ~100 тыс. циклов, усталостная прочность образцов, подвергнутых имплантации ионами N^+ , выросла более чем в 3 раза, и составила 320 тыс. циклов.

Результаты исследования поведения поверхностных слоев материалов при нагружении, полученные в последние годы, показывают, что создание в них наноструктурных состояний позволяет существенно улучшать триботехнические и механические свойства материалов. Эффективным путем является создание в поверхностном слое наноструктуры, имеющей значительную объемную долю дефектной фазы и градиентный характер ее перехода к основной кристаллической структуре в объеме материала. В результате создается поверхностный демпфирующий слой, который способен затруднять генерацию дислокаций и образование микротрещин в поверхностном слое и их проникновение в объем материала, что задерживает деградацию поверхностного слоя и предотвращает преждевременный износ и разрушение материала. Как показано выше, одним из эффективных методов создания неравновесных наноструктур в поверхностном слое металлов и сплавов является бомбардировка (имплантация) высокоэнергетическими ионными пучками. Далее рассмотрим возможности наноструктурирования поверхностного слоя сталей с помощью композиционных ионных пучков различного элементного состава.

При модификации поверхностного слоя алюминиевого сплава B95, нержавеющей стали 12X18H10T путем имплантации ионов молибдена, титана, меди, бора с энергией до 100 кэВ [30] наблюдается изменение его напряженнодеформированного состояния – повышаются внутренние упругие напряжения I рода, микронапряжения II рода, увеличивается параметр решетки. В результате повышается микротвердость, снижается скорость износа и коэффициент трения. В [31] показано, что микротвердость поверхностного слоя высокопрочной стали 100Cr6, измеренная в области малых нагрузок P=5мH, при имплантации ионов C^+ с энергией 100 кэВ и дозой 4×10^{17} см⁻² возрастает в 1.8 раза, тогда как внедрение ионов B^+ , N^+ , Ag^+ , Sn^+ , Pb^+ не влияет на микротвердость поверхностного слоя этой стали. Повышение износостойкости стали 52100 также наблюдалось при имплантации ионов *Ti*⁺ и (*Ti*⁺+*C*⁺) [32]. При этом бомбардировка двухэлементным ионным пучком приводила к более высокому эффекту, чем одноэлементным. При имплантации ионов Ti⁺ в железо (99.9%) [33] микротвердость возрастает с увеличением дозы, достигая при дозе 1×10¹⁷см⁻² значения, которое в 1.4 раза выше исходной микротвердости материала. Далее возрастание микротвердости достигает насыщения в связи с образованием тонкого аморфного слоя на поверхности имплантированных образцов. В [34] отмечается, что имплантация в поверхностный слой мартенситной стали ШХ15 нескольких элементов, таких как Ti+C, Ti+B при прочих равных условиях обработки, является более эффективной, чем имплантация одним элементом Ті. При исследовании [35] концентрационных профилей имплантированных ионов показано, что в условиях вакуумно-дуговой импульсно-периодической имплантации многозарядных ионов, включающих несколько химических элементов, наблюдается более сложное распределение концентрации внедренных элементов в поверхностном слое, распространяющееся на большую глубину по сравнению с имплантацией однозарядных ионов одного вида.

В качестве наиболее вероятного механизма влияния ионной имплантации на трибомеханические свойства металлов и сплавов рассматривается формирование наноструктуры в поверхностном слое, происходящее вследствие изменения его химического и фазового состава, возникновения в поверхностном слое значительных сжимающих остаточных напряжений, повышения концентрации дефектов, примесных атомов и мелкодисперсных включений. Более сильного эффекта следует ожидать при имплантации ионов с малым размером и высокой зарядностью, которые способны внедриться на большую глубину. Очень эффективны комплексы ионов металлов и неметаллов, вызывающих значительные искажения кристаллической решетки. В этой связи рассмотрим результаты наноструктурирования поверхностного слоя и связанного с ним изменения механических и триботехнических свойств высокопрочной стали 38XH3MФA мартенситного класса при вакуумно-дуговой импульсно-периодической имплантации композиционными пучками ионов (Al+B)⁺, (Mo+B)⁺, (Cr+B)⁺ [22,36-38].

Облучение композиционными пучками металл-металлоидных ионов проводилась с помощью вакуумно-дугового импульсного ионного источника типа "ДИАНА" при ускоряющем напряжении 80 кВ, амплитуде тока ионного пучка – до 700 мА, частоте импульсов 50 Гц, длительности импульса 250 мкс. Двухкомпонентные пучки ионов $(Al+B)^+$, $(Mo+B)^+$, $(Cr+B)^+$ получали путем применения электропроводящих катодов на основе боридов алюминия, молибдена, хрома, изготовленных методом порошковой металлургии. Энергия ионов определяется ускоряющим напряжением и зарядностью ионов в пучке. Температура нагрева образцов в процессе имплантации не превышала 50°С. Облучение ионными пучками выполняли при двух дозах – 32 мКл/см² и 50 мКл/см².

С помощью метода Оливера и Фарра [39] на основании полученных кривых наноиндентирования h(P) (рис. 5.14) были определены значения нанотвердости H и модуля упругости E поверхностного слоя образцов. В таблице 5.4 приведены средние значения величин H и E, а также износостойкости $\Delta t/\Delta m$. Видно, что облучение пучками ионов $(Mo+B)^+$ образцов, изготовленных из стали 38XH3MФA, приводит к повышению нанотвердости в ~1.1 раза, пучками $(Cr+B)^+$ и $(Al+B)^+ - B$ ~1.2 раза. Более значительное влияние бомбардировка ионными пучками оказывает на износостойкость поверхностного слоя стали 38XH3MФA, которая увеличивается в ~1.9, ~2.5 и ~3.2 раза, соответственно, при облучении пучками (Cr+B)⁺, (Mo+B)⁺ и (Al+B)⁺. Величина этих эффектов возрастает с ростом дозы облучения. При измерении нанотвердости, модуля упругости и износостойкости облученных ионными пучками образцов наблюдается значительное возрастание величины дисперсии отклонения измеряемых характеристик от их среднего значения по сравнению с исходными образцами.



Рис. 5.14. Кривые изменения с ростом нагрузки (P) глубины (h) внедрения наноиндентора в поверхностный слой образцов, облученных пучком ионов $(Al+B)^+$ (a), $(Cr+B)^+$ (b) и $(Mo+B)^+$ (b) с дозой облучения 32 мКл/см²

Таблица 5.4. Средние значения износостойкости $\Delta t/\Delta m$, нанотвердости H, модуля упругости E образцов в зависимости от дозы облучения D и элементного состава ионных пучков

				
Состав ионного пучка	<i>D</i> , мКл/см ²	<i>∆t /∆m</i> , 10 ⁸ с/мг	<i>Н</i> , ГПа	Е, ГПа
-	-	1.0±0.1	7.8±0.2	220±11
Cr+B	32	1.9±0.2	9.6±0.2	230±22
Mo+B	32	2.5±0.4	8.3±0.9	262±18
	32	3.2±0.5	9.1±0.2	260±19
AI+B	48	4.2±0.5	9.8±0.3	248±26

На рис. 5.15 приведены кривые изменения атомной концентрации С вторичных ионов алюминия, молибдена, хрома и бора с ростом глубины h ионноимплантированного поверхностного слоя образцов стали, облученных пучками ионов $(Al+B)^+$, $(Mo+B)^+$, $(Cr+B)^+$ с дозой 32 мКл/см², полученные с помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ). Видно, что с ростом глубины концентрация имплантированных ионов повышается от некоторой начальной величины C_{i0} до максимального значения C_{imax} , а затем плавно понижается до нуля. Сравнение полученных кривых C_i(h) показывает, что в пределах экспериментальной погрешности среднее значение глубины внедрения ионов бора во всех образцах одинаково и равно <h_B>=40±4 нм. Для отдельных элементов глубина их проникновения составляет: для ионов алюминия <h_{Al}>=43±4 нм, для ионов молибдена $< h_{Mo} > = 24 \pm 3$ нм, для ионов хрома $< h_{Cr} > = 38 \pm 3$ нм. Определенное на основе полученных концентрационных профилей среднее значение глубины внедрения ионов бора значительно ниже расчетной величины проективной длины их пробега R_p=93 нм в железе [40] при величине зарядности этих ионов равной 1. Отклонение экспериментальных значений от расчетных может быть связано с отсутствием в пучке отдельных положительно заряженных ионов бора в связи с недостаточно высокой энергией дуги, испаряющей и ионизирующей материал катода в ионном источнике. По-видимому, в данном случае ионный пучок состоит из ионов металла и однозарядных положительно заряженных металл-металлоидных комплексов, которые, будучи ускоренными электрическим полем до энергии 80 кэВ, распадаются при соударении с поверхностью образца на ионы металла и металлоида. В этом случае средняя энергия ионов бора должна быть меньше 40 кэВ и, следовательно, средняя длина их пробега – менее что и зафиксировано в эксперименте. Среднее значение 48 нм [40],



Рис. 5.15. Изменение атомной концентрации имплантированных элементов Al, Mo, Cr, B с ростом толщины поверхностного слоя образцов стали 38ХНЗМФА, облученных пучками ионов $(Al+B)^+$ (X62), $(Mo+B)^+$ (X77) и $(Cr+B)^+$ (X60) дозой облучения 32 мКл/см²

глубины внедрения ионов алюминия и молибдена близки в пределах экспериментальной погрешности к расчетной величине их среднего проективного пробега 42 и 21 нм, соответственно, тогда как для ионов хрома оно существенно больше, чем расчетное значение $R_p=24$ нм. Это может быть обусловлено увеличением зарядности последних выше 1, что, как показано в [41,42], может иметь место для пучков ионов хрома, заряд которых может достигать +2e при генерировании вакуумно-дуговыми ионными источниками типа "ДИАНА".

Методом рентгеноструктурного анализа исследована сталь 38ХНЗМФА в исходном состоянии и после имплантации пучками ионов $(Mo+B)^+$, $(Al+B)^+$ и $(Cr+B)^+$. Ионная имплантация приводит к изменению параметра решетки основной фазы и областей когерентного рассеяния. Отличие в параметре решетки исходной стали и имплантированной ионами $(Cr+B)^+$ незначительно 0.2867 нм и 0.2868 нм, соответственно (табл. 5.5). Это связано с тем, что радиусы атомов α -Fe и Cr равны 0.128 нм, а бор может входить решетку α -Fe как примесь внедрения в небольшом количестве, не более 0.001% [43]. В большей степени на параметр решетки оказывают влияние ионы алюминия и молибдена, имеющие существенно отличные от железа атомные радиусы 1.43 и 1.40 нм, соответственно, и входящие в решетку по типу замещения. Размеры областей когерентного рассеяния S_x в обработанных ионными пучками поверхностных слоях стали уменьшаются. Наиболее значительное изменение S_x наблюдается также при имплантации ионов $(Al+B)^+$ и $(Mo+B)^+$.

Как показывают электронно-микроскопические исследования, в исходном состоянии структура образцов представляет собой пакетно-пластинчатый мартенсит с выделениями цементита Fe_3C игольчатой формы внутри мартенситных кристаллов.

Таблица	5.5.	Параметры	решетки	а,	размер	блоков	когерентного	рассеяния	S_x
в зависил	юсті	и от состава	ионного пу	чка					

Состав ионного пучка	a, HM	S, нм
-	0.2867±0.001	≥100
Cr+B	0.2868±0.001	48
Mo+B	0.2871±0.001	20
Al+B	0.2873±0.001	30

В результате ионной имплантации выделения цементита в поверхностном слое практически полностью растворяются. По-видимому, бор, образуя в поверхностном слое соединение Fe_3B , вместе с цементитом Fe_3C преобразуются в сложный борокарбид железа с аналогичной кристаллической решеткой. Располагается эта фаза на дислокациях, по границам реек и пластинок во всех образцах, независимо от вида ионного пучка применявшегося для обработки. Также для всех имплантированных образцов независимо от состава мишени наблюдается фрагментация зерен в поверхностном слое. Пример фрагментации зерен показан на рис. 5.16, на котором приводится электронно-микроскопическое изображение имплантированного ионами $(Mo+B)^+$ поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА. Фрагменты в рейках вытянуты вдоль границ последних, в пластинах фрагментов немного. Их размеры составляют в среднем 0.4×0.2 мкм в пластинах и 0.3×0.1 мкм в рейках. По всему объему образца распределена фаза *MoB* (микродифракционная картина на рис. 5.16) с орторомбической решеткой *СтСт*, имеющей параметры *a*=3.16 Å, *b*=8.44 Å, *c*=3.08 Å. Средний размер частиц этой фазы составляет ~32 нм. Более мелкая фаза, дающая гало около центрального кольца, может относиться к *MoB*₂ либо *Mo*_{0.8}*B*₃. Обе эти фазы имеют гексагональную плотноупакованную структуру типа *P6/mmm* и отличить их не представляется возможным. Размеры этой фазы от 5 до 20 нм. Скалярная плотность дислокаций ρ составляет в рейках 3.5×10¹⁰ см⁻², в пластинах 2.0×10¹⁰ см⁻².



Рис. 5.16. Электронно-микроско-пическое изображение структуры поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА, имплантированного ионами молибдена и бора: а - светлопольное изображение (стрелками обозначены частицы фазы МоВ), б - микродифракционная картина

В образцах стали 38ХН3МФА, имплантированной ионами алюминия и бора (рис. 5.17), кроме фазы Fe₃(BC) в поверхностном слое обнаруживаются фаза AlB_2 с гексагональной плотноупакованной решеткой с параметрами a=3.0054 Å и c=3.2528 Å. Располагается эта фаза внутри пластин, реек и на дислокациях. Средние размеры этой фазы варьируются от 10 нм в рейках до 18 нм в пластинах. Частицы AlB_2 имеют округлую форму, частицы $Fe_3(BC)$ напоминают слегка измененные иголки цементита. Кроме указанных фаз присутствует также фаза AlB_{12} с орторомбической решеткой. Размер частиц этой фазы значительно крупнее и составляет в среднем около 140 нм.



Рис. 5.17. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя стали 38XH3M ΦA , имплантированного ионами $(Al+B)^+$ (a) и микродифракционная картина (б). Стрелками указаны рефлексы фаз $Fe_3(BC)$ и AlB_{12}

Под действием ионного пучка $(Cr+B)^+$ структура поверхностного слоя стальных образцов также фрагментируется (рис. 5.18,*a*). Размеры фрагментов составляют около 100 нм. Микродифракционная картина, полученная с таких участков, представляет собой, как правило, кольцевые рефлексы (рис. 5.18,*б*,*в*). Внутри первого кольца виден сильный диффузный фон, так называемое гало, имеющее радиус, соответствующий фазе Cr_5B_3 с тетрагональной кристаллической решеткой (*I4/mcm*) с параметрами: *a*=0.537 нм; *c*=1.0184 нм. По-видимому, эта фаза находится в состоянии, близком к аморфному.



Рис. 5.18. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА, имплантированного ионами $(Cr+B)^+$ (a), микродифракционные картины (б, в) вблизи участка А, демонстрирующие обнаруженные фазы CrB, CrB₂, Cr₅B₃

На изображениях поверхности фольги, полученных методом электронной микроскопии, видны мелкие частицы округлой формы размером около 10 нм, которые представляют собой фазу CrB с тетрагональной кристаллической решеткой CmCm с параметрами: a=0.2946 нм, c=1.568 нм. Частицы фазы CrB_2 , обладающей ГПУ решеткой, имеют вытянутую форму и относительно большие

размеры 30×100 нм и представлены точечными рефлексами на микродифракционной картине (рис. 5.18,*б*,*в*). Кроме боридов хрома обнаружено присутствие также довольно крупных (~30...40 нм) частиц *σ*-фазы *FeCr* с тетрагональной решеткой. В поверхностном слое имплантированных образцов дислокации распределены неравномерно – встречаются места с высокой скалярной плотностью (средняя скалярная плотность дислокаций в них составляет 1.5×10^{11} см⁻²) и места совершенно свободные от дислокаций.

Согласно [44] повышение нанотвердости поверхностного слоя сталей при ионной имплантации может происходить в общем случае за счет действия четырех основных механизмов – дисперсионного, твердорастворного, дислокационного и зернограничного упрочнения. Эффективность дисперсионного упрочнения может быть обусловлена выделением мелкодисперсных боридных частиц в поверхностном слое. По-видимому, роль этого механизма наиболее существенна при имплантации ионов $(Cr+B)^+$, при которой достигается наибольшая атомная концентрация внедренных элементов. Эффект от твердорастворного упрочнения должен быть максимальным при внедрении ионов $(Al+B)^+$, наиболее отличающихся по величине атомного радиуса от железа. Поскольку результат фрагментации и изменения плотности дислокаций не имеют в пределах погрешности эксперимента значимых различий при обработке различными видами ионных пучков, то следует ожидать более высоких значений нанотвердости при имплантации ионов $(Cr+B)^+$ и $(Al+B)^+$, что и наблюдается на опыте.

Одной из причин повышения износостойкости может быть увеличение при имплантации ионов внутренних упругих напряжений I рода, о чем свидетельствует возрастание параметра решетки (табл. 5.5). Оценка в первом приближении их уровня [45,46] по смещению рентгеновских линий относительно их положения на дифрактограмме стали в исходном состоянии, дает для образцов, имплантированных пучками ионов $(Cr+B)^+$, $(Mo+B)^+$ и $(Al+B)^+$ значения, соответственно, ~60, ~250 и ~380 МПа при использовании экспериментальных значений модулей упругости *E* (табл. 5.4) и коэффициенте Пуассона *v*=0.28, что качественно согласуется с характером зависимости износостойкости от вида, используемого для бомбардировки, ионного пучка.

Однако определяющий вклад в повышение износостойкости ионноимплантированных образцов стали должно давать наноструктурирование поверхностного слоя, которое обнаруживается по фрагментации структуры основной фазы и уменьшению размеров блоков когерентного рассеяния. Согласно [47,48], пластическая деформация в твердых телах может зарождаться и распространяться только в зонах растягивающих нормальных напряжений, где возможны локальные структурные превращения, необходимые для зарождения и распространения дефектов кристаллической решетки. Отсюда следует, что "шахматный" характер распределения растягивающих нормальных напряжений на интерфейсе "ионно-имплантированный поверхностный слой – подложка" обусловливает локализацию зарождения пластических сдвигов в поверхностном слое деформируемого материала. Чем ниже масштабный уровень локализации деформации, тем больший объем материала одновременно вовлекается в пластическое течение и тем выше все механические характеристики нагруженного материала. Другими словами, на интерфейсе "упрочненный поверхностный слой – подложка" необходимо формировать "шахматную доску" с минимальными размерами клеток. Тем самым обеспечивается квазиоднородное распределение напряжений и задерживается возникновение макроконцентраторов напряжений, зарождающих магистральную трещину и разрушение материала, и, таким образом, повышается износостойкость материала.

Таким образом, при облучении поверхностного слоя высокопрочных сталей композиционными ионными пучками поверхностный слой обогащается атомами внедренных элементов до различной степени и на разную глубину, которые зависят от вида ионов, их зарядности. Поверхностный слой характеризуется определенным семейством концентрационных профилей химических элементов, которое определяет не только градиент химического состава, но и изменение его структурно-фазового состояния по глубине слоя. При имплантации композиций ионов происходит наноструктурирование поверхностного слоя, выделение и укрупнение новых мелкодисперсных упрочняющих фаз и растворение исходных. При этом повышается параметр решетки основной фазы, понижается размер блоков когерентного рассеяния, изменяется уровень внутренних упругих напряжений и плотность дислокаций, происходит фрагментация зерен основной фазы. С ростом дозы облучения величина наблюдаемых эффектов усиливается. Вакуумно-дуговая импульсно-периодическая имплантация композиционными пучками ионов $(Al+B)^+$, $(Mo+B)^+$ и $(Cr+B)^+$ поверхностного слоя образцов высокопрочных сталей приводит к увеличению износостойкости и нанотвердости. Величина эффектов зависит от вида ионов, присутствующих в пучке, и режима ионной бомбардировки.

5.2. Наноструктурирование покрытий путем смешивания химических элементов

Смешивание (модифицирование) основано на добавлении одного или нескольких химических элементов в основной материал покрытия. Это должны быть элементы, нерастворимые в базовом веществе или с ограниченной растворимостью. Добавляемые элементы сегрегируют по границам зерен основного элемента в виде очень тонкого нанозернистого или аморфного слоя, который служит препятствием для дальнейшего роста зерен. Процесс смешивания позволяет получать однослойные нанокомпозитные покрытия без ионной бомбардировки. Этот процесс рассмотрен подробно в разделе 5.3.1. Пример влияния концентрации азота на размеры кристаллитов в покрытиях из нитрида титана приведен на рис. 5.19, из которого следует, что минимальные их размеры 9 нм достигаются при нестехиометрическом составе TiN_x (x=38...40%). При минимальных размерах кристаллитов в покрытии минимальны остаточные напряжения и максимально сопротивление эрозионному износу [49].



Рис. 5.19. Кривые изменения эрозии (1), остаточных напряжений сжатия (2), размеров кристаллитов (3) от содержания азота в покрытии TiN_x [49]

Другой пример влияния концентрации азота на размеры кристаллитов вакуумно-дугового покрытия TiCrN показан на рис. 5.20. С повышением давления азота в вакуумной камере при напылении покрытия кристаллиты TiCrN в зернах уменьшаются до 8...10 нм, причем на подложке из быстрорежущей стали их размеры несколько меньше.



Таким образом, используя процессы ионной бомбардировки и смешивания, можно получать покрытия с максимальной твердостью и отношением H^3/E^{*2} . Контролируемыми параметрами этого процесса конденсации являются плотность потока и энергия ионов, температура подложки. Существенную роль играет правильный выбор базового элемента, образующего конденсат, а также состав и количество легирующей добавки.

Наноструктурные покрытия условно разделяют на твердые (*H*<40 ГПа) и сверхтвердые (*H*>40 ГПа) [5].

Твердые покрытия характеризуются относительно высоким уровнем пластической деформации, увеличивающейся до 70% с уменьшением твердости до ≈ 10 ГПа (рис. 5.21). Они также имеют высокие внутренние напряжения на уровне нескольких ГПа и размеры зерен более 10 нм. Сверхтвердые покрытия обладают высоким коэффициентом упругого восстановления формы W_e , который возрастает с увеличением твердости до 80% при $H \approx 70$ ГПа [5]. Они могут иметь как высокий, так и низкий уровни внутренних напряжений, а также размеры зерен больше и меньше 10 нм.



5.2.1. Нанокомпозитные однослойные покрытия

Нанокомпозиционные покрытия представляют большой интерес для технологов. Они однослойные и состоят из основной нанокристаллической твердой фазы, на границах зерен которой располагается тонкий слой второй нанокристаллической или аморфной фазы, препятствующей росту зерен основной фазы. Другими словами, твердые зерна упрочняющей фазы разделены между собой тонкими прослойками атомов другой фазы, которые сегрегируют преимущественно на межзеренных границах.

Двухфазные твердые и сверхтвердые нанокомпозитные покрытия можно разделить на две группы: первый тип нанокомпозитов – нк-*MeN*/твердая фаза
(напр. *a*-*TiB*₂, *a*-*Si*₃*N*₄ и др.) или второй тип нанокомпозитов – нк-*MeN*/мягкая фаза (напр. *Cu*, *Ag*, *Ni*, *Y* и др.), где нк и а, соответственно, нанокристаллические и аморфные фазы; *Me* – металлы *Ti*, *W*, *Zr*, *Cr*, *Al*, *Mo* и др., образующие твердые нитриды. Твердость *H* пленок в обеих группах, т.е. нанокомпозитов типа нк-*MeN*/*a*-твердая фаза и нк-*MeN*/металл может составлять от ~10 ГПа до 70 и 55 ГПа соответственно. Нанокомпозиты с *H*>70 ГПа являются многофазными покрытиями на основе тройных и четверных сплавов, таких как *TiSiN* или *TiAlVN* [7].



В нанокомпозитах первой группы (нк-*MeN*/твердая фаза) вторая фаза может быть аморфной (*a-Si*₃*N*₄, алмазоподобный углерод *DLC*) или нанокристаллической (*BN*, *A1N*, *Ti*(*B*,*C*) и др.) [5]. Они обладают сверхвысокой твердостью, большими коэффициентами упругого восстановления формы и отношения H^3/E^{*2} , высокой термостойкостью [5, 6, 9, 50]. Можно ожидать, что на режущих инструментах при высоких температурах и нагрузках такие покрытия будут существенно увеличивать их стойкость. Однако технологические процессы их напыления достаточно сложны.

Более просты для нанесения нанокомпозитные покрытия, относящиеся ко второй группе. Исследованы покрытия *TiN/Cu, ZrN/Cu, A1N/Cu, CrN/Ni, ZrN/Ni, TiN/Ag* и др. Для их нанесения использовали ионное распыление мишеней из меди и титана с применением источника Кауфмана [51], магнетронный способ (например, [7,48]), вакуумно-дуговой способ [52] или вакуумно-дуговой способ при испарении титана и магнетронный при одновременном распылении меди [53].

Согласно [51], при добавлении в покрытие TiN в процессе осаждения 1.5 ат.% *Си* размеры зерен сохраняются на уровне 22 нм, сохраняется и ориентация зерен (111) (рис. 5.22). Медь рентгенографически не обнаруживается. При этом увеличивается твердость от 22 до 30 ГПа и уровень внутренних напряжений. Покрытие приобретает больший коэффициент упругого восстановления формы (91%) по сравнению с чистым *TiN* (рис. 5.23). При увеличении содержания меди до ~2 ат.% и более размеры зерен снижаются примерно до 5 нм, уменьшаются внутренние напряжения и твердость до 10...12 ГПа, ориентация зерен TiN и Cu становится неупорядоченной. При содержании меди около 12 ат.% сохраняются малые размеры зерен, низкие внутренние напряжения и низкая твердость. Уровень пластической деформации составляет 53%, почти как у чистой меди (рис. 5.23). Таким образом, присутствие атомов меди (>2 ат.%) на поверхности растущих зерен TiN приводит к их измельчению, однако увеличивает пластичность покрытий за счет скольжения по границам зерен.



Таким образом, согласно данным [51], в системе *TiN/Cu* наибольшую твердость, внутренние напряжения и упругость имеют покрытия с размерами зерен около 22 нм и содержанием меди ~1.5 ат.%, и, наоборот, при меньших размерах зерен и более толстых межзеренных прослойках меди покрытия становятся мягче и пластичнее.

Несколько иные результаты приведены в работе [54]. Покрытия с максимальной твердостью 45 ГПа были получены при вакуумно-дуговом испарении титана и магнетронном распылении меди в атмосфере азота.

На рис. 5.24 приведена кривая зависимости микротвердости покрытия TiN/Cu от содержания меди. Твердость увеличивается с некоторым повышением по мере увеличения содержания меди до 1%, а затем снова быстро растет, достигая максимума при 1.5% Си 45 ГПа, после чего быстро снижается. Поведение этой кривой аналогично выше описанным результатам [51], однако при содержании меди 1.5% зерна *TiN* имеют более мелкие размеры 5...10 нм, четкую кри-

сталлическую структуру и разделены границами с разупорядоченной структурой. По-видимому, на измельчение зерен и увеличение твердости оказывает влияние интенсивная бомбардировка ионами титана.



Рис. 5.24. Зависимость твердости покрытия TiN/Cu от содержания меди [22]

Коэффициент трения покрытия TiCuN при содержании меди 1.5 ат.% по поверхности контртела из $A1_2O_3$ ниже, чем TiN (рис. 5.25) [54].



В работе [53] сообщается о твердости покрытий *TiN/Cu* равной 53...55 ГПа. Эти покрытия были получены вакуумно-дуговым способом путем испарения катода, изготовленного методом порошковой металлургии из смеси титана и меди, содержащего 12% меди. При ионной бомбардировке в процессе осаждения избыточное количество меди было распылено, и состав покрытия оптимизировался на уровне 1.5% *Cu*.

В системе ZrN/Cu максимальная твердость 54 ГПа достигается при 1.2 ат.% Cu [55,56]. При этом размеры зерен составляют около 35...38 нм, их ориентация близка к (111), структура столбчатая, высокий коэффициент упругого восстановления формы W_e (около 80%), $H^3/E^{*2}=0.87$, $E^{*}=380$ ГПа. При повышении со-

держания меди до 5...6 ат.% механические характеристики снижаются незначительно (H=42 ГПа, $E^*=293$ ГПа, $H^3/E^{*2}=0.86$, $W_c=76\%$). При дальнейшем увеличении содержания меди (до 20 ат.%) все механические характеристики существенно снижаются.

В системе ZrN/Ni максимальная твердость 57 ГПа достигается при содержании Ni около 4 ат.%. При этом покрытие имеет следующие характеристики: размер зерен 5...6 нм, коэффициент упругого восстановления формы 79%, отношение $H^3/E^{*2}=1.00$, где $E^{*}=430$ ГПа [7]. Отмечается, что близкие характеристики в этой системе имеют место также при размере зерен 23 нм (при содержании Ni=6.3 ат.%).

Большой интерес представляет система A1N/Cu. В покрытиях при твердости 47 ГПа и содержании Cu=8.1 ат.% размер зерен составляет 9.5 нм, внутренние напряжения – 0.2 ГПа, коэффициент упругого возврата 84%, а отношение H^3/E^{*2} =1.06 [52]. При этом во всем диапазоне твердости покрытий A1N/Cu отношение H^3/E^{*2} существенно выше, чем для покрытий системы ZrN/Cu и ZrN. Высокие механические характеристики и достаточно широкий диапазон изменения технологических параметров делают это покрытие одним из самых перспективных.

В покрытии *TiN/Ag*, осажденном при одновременном распылении титана дуговым способом и серебра магнетронным, с увеличением содержания *Ag* твердость увеличивается от ~26 ГПа (*TiN*), достигая максимума ~37.5 ГПа при 0.35 ат.% *Ag*. Одновременно уменьшаются размеры зерен от 28 (0.1 ат.% *Ag*) до 19 нм. При дальнейшем увеличении содержания *Ag* твердость покрытия снижается до 29 ГПа при 1.5 ат.% *Ag* и более, а размеры зерен до 15 нм [57]. Когда размеры зерен уменьшаются ниже определенного предела (19 нм), содержание серебра на межзеренных границах увеличивается, и как следствие внутренние напряжения и твердость покрытия снижаются. Серебро не образует с нитридом титана твердого раствора и, располагаясь по границам зерен *TiN*, способствует их измельчению. В пределах 0...1.5 ат.% на рентгенограммах линии *Ag* отсутствуют, что свидетельствует о том, что серебро находится в аморфном состоянии или его слишком мало.

Из вышеприведенного видно, что механические характеристики нанокомпозитных однослойных покрытий очень сильно зависят от состава обеих фаз. Нанокомпозиты, составленные из двух твердых фаз имеют более высокий модуль Юнга, чем состоящие из твердой и мягкой фазы. Модуль Юнга намного легче регулировать содержанием мягкой фазы и условиями осаждения. Это дает возможность управлять сопротивлением пластической деформации, которая пропорциональна отношению H^3/E^{*2} , и создавать покрытия, пригодные для практического применения.

5.2.2. Нанослоистые композитные покрытия

Идея увеличения прочности покрытий, выдвинутая Коелером в 1970 г. [58], заключалась в создании нанослоистых композитных покрытий с чередующимися слоями металлов, с сильно различающимися упругими свойствами и близкими по величине коэффициентами термического расширения. Толщина отдельных слоев должна быть настолько малой (≈10 нм), чтобы внутри них не появлялся источник дислокаций. Дислокации, которые под действием напряжений двигались бы к границе раздела из более мягкого слоя, отталкивались бы силами, создающимися упругими напряжениями в более твердом слое.

Эта идея подтвердилась многочисленными исследователями, которыми были получены сверхтвердые покрытия *TiN/Ti, WN/W, ZrN/Ni* и др.

В случае с многослойными наноструктурными покрытиями было достигнуто двукратное увеличение твердости, т.е. достигнута твердость >40 ГПа. Максимальная твердость, полученная для *TiN/NbN* с периодом 4 нм, составила 50 ГПа, для *TiN/VN* - около 55 ГПа [8].

В качестве примера на рис. 5.26 приведены кривые зависимости микротвердости многослойных наноструктурных пленок от толщины слоев [59].



Рис. 5.26. Зависимость микротвердости от количества слоев в многослойных покрытиях TiN-NbN (1), TiN-ZrN (2) и TiN-CrN (3), имеющих одинаковую толщину 2 мкм [17]

В многослойном покрытии со слоями, отличающимися размерами кристаллических решеток, при их толщине ~30 нм (60 слоев) микротвердость составляет около 60 ГПа, поскольку зерна не успевают вырасти и остаются в пределах 15...50 нм. С уменьшением толщины слоев размеры зерен уменьшаются, и твердость многослойных покрытий становится больше, достигая для *TiN-NbN* и *TiN-ZrN* 70 ГПа при толщине слоев около 10 нм. Твердость однослойных покрытий этих же материалов находится в пределах 20...30 ГПа. Многослойное покрытие *TiN-CrN* при малых толщинах слоев образует соединение *TiCrN* со столбчатыми зернами, пронизывающими покрытие по всей толщине, имеющими размер в поперечном сечении несколько сотен нанометров и соответственно значительно меньшую микротвердость всего покрытия в целом [59]. При этом нужно иметь в виду, что приведенные значения твердости могут быть несколько завышенными, поскольку эти измерения производились без учета ранее отмеченных требований [8].

Покрытия *TiN/AlN*, осажденные магнетронным способом, показали существенное увеличение твердости только при значениях периода слоев <3.6 нм (рис. 5.27). При этом покрытия с периодом >6.4 нм имеют твердость меньшую, чем твердость однослойного *TiN* [60]. Коэффициент трения по контртелу из твердого сплава находится в пределах ~1...1.2 и имеет тенденцию к увеличению в пределах этого диапазона с увеличением периода до 65 нм.



Как следует из вышеуказанного, характеристики покрытий кроме прочих условий, сильно зависят от равномерности толщины индивидуальных слоев, что очень трудно выполнимо в реальных условиях при нанесении на поверхности конкретных изделий. Поэтому внимание исследователей больше привлекают нанокомпозитные однослойные покрытия.

Наноструктурные покрытия обладают механическими характеристиками, существенно превышающими таковые для покрытий с аналогичными химическими и фазовыми составами, но с микрозернистой структурой. В настоящее время активно проводятся исследования свойств различных материалов и их сочетаний с целью достижения оптимальных характеристик покрытий с учетом конкретных условий применения. Однако сведений о практическом использовании нанослоистых покрытий для увеличения стойкости различных изделий (режущих инструментов, деталей машин и т.п.) пока крайне мало. Наноструктурные многослойные покрытия *TiN/AIN*, осажденные магнетронным способом, показали хорошие результаты при микросверлении и точении по сравнению с однослойными TiN [60]. При сверлении стеклопластика сверлами диаметром 0.3 мм стойкость сверл с покрытиями TiN/AIN (период 3.6 нм) оказались на 40% больше по сравнению со сверлами без покрытий и на 25% больше по сравнению с однослойными покрытиями TiN.

Хорошие результаты показали вакуумно-дуговые многослойные покрытия *CrN/TiN* и *TiN/AlTiN*, осажденные на инструменты из твердого сплава. При скоростном точении сплава Inconel 718 и скоростном фрезеровании алюминия, покрытие *TiN/AlTiN* показало себя несколько лучше. Оптимальный период слоев составил менее 8 нм [61].

Очень удачным оказалось нанесение многослойных покрытий *TiAlYN/VN* с периодом 3.6 нм на твердосплавные концевые фрезы диаметром 8 мм. При обработке стали EN24 (*HRC* 38), в условиях: скорость резания 385 м/мин, подача 0.2 мм/об., глубина 3.8 мм, стойкость фрезы без покрытия составила 7 мин, с покрытием TiCN – 53 мин, с покрытием *TiAlYN/VN* – 141 мин [62].

Наноструктурные покрытия можно наносить магнетронным и вакуумнодуговым способами на существующем серийном промышленном оборудовании. Поэтому можно ожидать, что в ближайшем будущем такие технологии получения наноструктурных покрытий будут внедрены в производственную практику машиностроительных заводов.

5.3. Наноструктурирование поверхностных слоев сталей, сплавов и покрытий методом ультразвуковой обработки

Наличие в наноструктуре квазиаморфной фазы обеспечивает эффективную релаксацию в наноструктурном поверхностном слое концентраторов напряжений всех масштабов, приводя к значительному повышению механических свойств нагруженного твердого тела. После проведения ультразвуковой финишной обработки (УФО) высокопрочной стали в приповерхностном слое наблюдается формирование белого (нетравящегося) сплошного слоя толщиной до 50 мкм [63,64].

Влияние ультразвуковой обработки прослеживается при измерении микротвердости в приповерхностном слое образца из стали ВНС-5 на поперечном его шлифе (рис. 5.28) [28]. В исходных образцах микротвердость сохраняет постоянную величину 4600...4700 МПа в пределах экспериментальной погрешности при измерении вдоль всего поперечного к поверхности образца направления. После обработки ультразвуком картина микротвердости в поверхностном слое существенно изменяется. На глубине образца более 200 мкм она остается равной исходному значению 4700 МПа, но с приближением к обработанной ультразвуком поверхности возрастает до величины 7100 МПа (рис. 5.28).



Рис. 5.28. Изменение микротвердости с увеличением расстояния от поверхности образца высокопрочной стали BHC-5, обработанной ультразвуком

Выполненные электронно-микроскопические и микродифракционные исследования фольг, приготовленных из обработанных ультразвуком образцов стали ВНС-5, показали [29,64], что в результате УФО в поверхностном слое формируется весьма неоднородная структура, состоящая из участков, характеризующихся следующими структурно-фазовыми состояниями материала:

•Участки со структурой пакетного мартенсита, подобные структуре исходного материала без УФО (рис. 5.29), но фрагментированными кристаллами. Размеры фрагментов составляют 100...150 нм (указаны стрелками на рис. 5.29,*a*,*в*). Азимутальная составляющая полного угла разориентировки фрагментов (непрерывная разориентация) ~7°; дискретная разориентация фрагментов ~4.5°. Судя по крапчатому дифракционному контрасту кристаллов мартенсита, величина скалярной плотности дислокаций превышает ~ 1.0×10^{11} см⁻².



Рис. 5.29. Электронно-микроскопические изображения структуры стали ВНС-5 после УФО; а – светлое поле; в – темное поле, полученное в рефлексе [110] α-Fe; б – микроэлектронограмма к (а), стрелкой указан рефлекс темного поля. На (а) и (в) стрелками указаны фрагменты кристаллов мартенсита

•Участки фольги, характеризующиеся высокой плотностью изгибных экстинкционных контуров различной морфологии (рис. 5.30). Последнее указывает на сложный характер изгиба-кручения кристаллической решетки материала. Структура мартенситной фазы выявляется лишь методом темнопольного изображения (рис. 5.30,*в*,*г*). Кристаллы мартенсита также фрагментированы. Размеры фрагментов изменяются в пределах от 75 до 100 нм. Дискретная разориентировка фрагментов составляет ~6°.







Рис. 5.30. Электронно-микроскопические изображения структуры стали ВНС-5 после УФО; а – светлое поле; в, г – темные поля, полученные в рефлексе [110] α-Fe; б – микроэлектронограмма к (а), стрелкой указан рефлекс темного поля

•Участки фольги с нанокристаллической структурой (рис. 5.31). Размеры кристаллитов 10...20 нм. Кольцевой характер микроэлектронограмм указывает на нанокристаллическую природу формирующейся при УФО структуры (рис. 5.31,б).



Рис. 5.31. Электронно-микроскопические изображения структуры стали ВНС-5, подвергнутой ультразвуковой обработке; а, в – светлые поля; б – микроэлектронограмма к (а); на (в) стрелками указаны наноразмерные кристаллиты

Анализ микроэлектронограммы, представленной на рис. 5.32, *б*, выявляет существенное различие интенсивности рефлексов, принадлежащих одной оси зоны. Последнее может указывать как на текстуру формирующейся структуры, так и на ее слоистый характер. А именно, на наличие тонкого поверхностного слоя с нанокристаллической структурой и подповерхностных слоев, размер кристаллитов которых, может увеличиваться по мере удаления от поверхности УФО. Слоистая структура поверхностного слоя, подвергнутого УФО, подтверждается систематическими экспериментальными исследованиями.

Структура материала у края фольги (участок, наиболее приближенный к поверхности обработки, выделен овалом 1 на рис. 5.32,*a*) приведена на рис. 5.32,*b*; микроэлектронограмма данного участка – на рис. 5.32,*b*. Кольцевой характер электронограммы указывает на нанокристаллическую структуру данного участка фольги; размеры кристаллитов, оцененные по темнопольным изображениям, составляют 10...20 нм. При удалении от поверхности воздействия УФО размеры кристаллитов увеличиваются до 50...80 нм, просматривается мартенситная структура. Микроэлектронограмма, полученная с данной области, теряет кольцевой характер. Следовательно, наноразмерная структура сменяется структурой сильно деформированного мартенсита.



Рис. 5.32. Электронно-микроскопические изображения структуры стали ВНС-5 после УФО; а – светлое поле; б – темное поле, полученное в рефлексе [110] α-Fe; в – микроэлектронограмма, полученная с выделенной области

Следует отметить, что анализ микроэлектронограмм материала, подвергнутого УФО, позволил выявить большое число слабых рефлексов, не принадлежащих кристаллической решетке α -фазы. Можно предположить, что в процессе УФО наблюдается распад твердого раствора на основе α -фазы с образованием карбидной и интерметаллидной фаз. Это согласуется с предсказанием неравновесной термодинамики деформируемого твердого тела (см. выше гл. 3), согласно которой в локальных зонах гидростатического растяжения в условиях высокой степени неравновесности структуры материала должны возникать локальные структурные или структурно-фазовые превращения. Локальный характер воздействия УФО обусловливает вихревой характер пластических сдвигов с сильно выраженными поворотными модами деформации. В таком вихревом поле возникает широкий спектр локальных зон гидростатического растяжения различного масштабного уровня. Естественно и возникновение в них широкого спектра локальных структурно-фазовых превращений.

Сопоставляя результаты, представленные на рис. 5.29-5.32, можно сделать следующее заключение. УФО приводит к формированию в тонком (~0.5 мкм) поверхностном слое градиентной структуры, состояние дефектной субструктуры которой существенным образом изменяется по мере удаления от поверхности обработки. На поверхности образца, подвергнутого УФО, формируется нанокристаллическая (10...20 нм) структура; по мере удаления от поверхности УФО размер кристалличов увеличивается. Выявлен подслой с высоким уровнем кривизны-кручения кристаллической решетки, разделяющий, по всей видимости, слой материала, сохранивший морфологию исходной мартенситной структуры, и слой материала, в котором начинает формироваться нанокристаллическая структура.

Как уже отмечалось выше в главе 4, влияние ультразвуковой финишной обработки поверхностного слоя на макромеханические свойства материала существенно зависит от его состава и исходной структуры. В высокопрочных сталях и сплавах УФО поверхностного слоя, как правило, сопровождается возникновением множества поверхностных микротрещин, что снижает эффект влияния УФО. Это наблюдается и для стали BHC-5.

Образцы данной стали в исходном состоянии имели следующие механические характеристики: $\sigma_{0.2}$ =450 МПа, σ_B =1700 МПа, δ =20%. После выглаживания ультразвуком наблюдалось повышение предела текучести до 550 МПа при незначительном повышение предела прочности и снижении пластичности на ~1.5%. Проведенный анализ изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии с поверхности рабочей части исследуемых образцов (рис. 5.33), снятых после их разрушения, вполне объясняет наблюдаемое различие указанных механических характеристик.

Как видно из рис. 5.33, в образцах в исходном состоянии в области шейки наблюдается формирование мелких микротрещин, ориентированных преимущественно по нормали к направлению нагружения. В случае ультразвуковой обработки поверхности характер ее микрорастрескивания определяется "канавками", сформированными в процессе обработки ультразвуковым инструментом. В этом случае микротрещины имеют зигзагообразный характер. Это различие в характере микротрещин не играет определяющей роли при активном растяжении, но оказывается существенным при циклических усталостных испытаниях.

При активном растяжении основная роль поверхностного слоя связана с потерей его устойчивости как длинномерного сжатого стержня (см. выше гл. 4).

В этом плане, представленное на рис. 5.33, различие поверхностных слоев образцов стали ВНС-5 в исходном состоянии и после УФО незначительно.



Рис. 5.33. РЭМ-изображения поверхности разрушенных образцов высокопрочной стали ВНС-5, снятые вблизи места разрушения; а) исходное состояние, б) выглаживание ультразвуком; увеличение ×2000. Размер изображения 100×140 мкм

В случае циклической деформации, когда растяжение циклически сменяется сжатием, зигзагообразный характер микротрещин в поверхностном слое играет существенную демпфирующую роль. Звенья зигзагов микротрещины одного направления с максимальными касательными напряжениями τ_{max} хорошо аккомодируют упругопластические сдвиги вдоль клеточек "шахматной доски" интерфейса "поверхностный слой – подложка", которые находятся в состоянии гидростатического растяжения. Звенья зигзагов микротрещин вдоль сопряженных направлений τ_{max} аккомодируют подобные сдвиги на интерфейсе на полуциклах сжатия. Двухслойный сэндвич "упрочненный УФО поверхностный слой – подложка" имеет оптимальные условия самосогласования деформаций в условиях циклического нагружения (своеобразный "эффект гармошки" упрочненного поверхностного слоя с зигзагообразными микротрещинами).

Усталостные испытания образцов стали ВНС-5 показали, что количество циклов до разрушения образцов в исходном состоянии ~100 тыс. циклов, усталостная долговечность образцов, подвергнутых ультразвуковой финишной обработке, выросла в 2.8 раза, и составила 280 тыс. циклов. Это хорошо подтверждает мезомеханику усталостного разрушения твердых тел [65, 66].

При исследовании изменений макромеханических характеристик сталей и сплавов на основе *Ti*, *Al*, *Ni* при наноструктурировании их поверхностных слоев путем ультразвуковой ударной обработки обнаружено значительное их возрастание, хотя состав поверхностного слоя при этом не изменялся. Особенно эффективно наноструктурирование сварных соединений высокопрочных сталей и сплавов. Усталостная долговечность может возрастать при этом многократно (табл. 5.6).

Таблица 5.6. Изменение усталостной долговечности сварных соединений сталей и сплавов при ультразвуковом наноструктурировании поверхностного слоя

Сварные соединения	Число циклов до разрушения			
	до обработки	после ультразвуковой ударной обработки	коэффициент увели- чения ресурса	
Сталь ВКС12 700 МПа	3300038000	4850068000	1.51.8	
Сплав ВЖ169 700 МПа	до 12800	7200084600	5.86.6	
Сплав В96	5600064000	650000810000	1012	

5.4. Влияние комплексной обработки поверхностного слоя высокопрочных конструкционных материалов на их износостойкость

Повышение износостойкости конструкционных материалов – одна из наиболее актуальных проблем в машиностроении.

Проведенные износные испытания образцов из высокопрочной стали 30ХГСН2А показали, что за первые 5 минут работы на рабочей поверхности образца формируется дорожка трения шириной 1.5 мм (рис. 5.34, кривая 1, рис. 5.35, б). Дальнейшее увеличение времени испытания при той же нагрузке приводит к монотонному возрастанию ширины дорожки трения, и за время испытаний 40 мин она составила 2.7 мм (рис. 5.35, г). Следует отметить, что толщина унесенного слоя за полное время испытаний составила ~29 мкм.

Ионная имплантация азота в поверхностный слой стали 30ХГСН2А приводит к незначительному возрастанию износостойкости данной стали, кривая 2 на рис. 5.34. Гораздо большие эффекты повышения износостойкости наблюдаются при нанесении нанокристаллического покрытия *TiAlN* (рис. 5.34, кривая 3) и ультразвуковой ударной обработке (УУО) (рис. 5.34, кривая 4). Однако наиболее эффективной оказалась комплексная обработка поверхностного слоя, сочетающая УУО подложки и последующее нанесение на нее нанокристаллического покрытия *TiAlN* (прямая 5 на рис. 5.34): за 40 минут испытания износ материала оказался близким к нулю.

Ниже представлены металлографические картины поверхностей трения для трех последних обработок материала.



Рис. 5.35. Изображения поверхностей трения образцов высокопрочной стали 30ХГСН2А в исходном состоянии: а) перед началом испытаний; б) после 5 минут испытаний; в) после 15 минут испытаний; г) после 40 минут испытаний. Нагрузка 392.26 Н. Размер изображения 7×10 мм²

Образцы высокопрочной стали 30ХГСН2А с нанокристаллическим покрытием на основе TiAlN

Магнетронное осаждение покрытия с ионной обработкой на образцы стали 30ХГСН2А приводит к значительному повышению их износостойкости. Так, за первые 5 минут нагружения на рабочей поверхности образца сформировалась дорожка трения шириной ~0.85 мм (рис. 5.36,6). Дальнейшее нагружение при той же нагрузке не привело к значительному увеличению ширины дорожки трения: за время испытаний 40 минут она составила 1.81 мм (рис. 5.36,c, рис. 5.34, кривая 3). Толщина унесенного слоя за полное время испытаний составила ~13 мкм.



Рис. 5.36. Изображения поверхностей трения образцов высокопрочной стали 30XГСН2А с покрытием TiAlN, нанесенным методом ассистированного вакуумного магнетронного осаждения: а) перед началом испытаний; б) после 5 минут испытаний; в) после 15 минут испытаний; г) после 40 минут испытаний. Нагрузка 392.26 Н. Размер изображения 7×10 мм²

Образцы высокопрочной стали 30ХГСН2А, подвергнутые УУО

За первые 15 минут работы на рабочей поверхности образца дорожка трения как таковая не формируется. На оптических изображениях поверхностей трения, снятых в различные моменты испытаний за время до 40 минут (рис. 5.37,*б*,*в*) формируются только "пятна" трения.



Рис. 5.37. Изображения поверхностей трения образцов высокопрочной стали 30ХГСН2А после ультразвуковой ударной обработки а) перед началом испытаний; б) после 5 минут испытаний; в) после 15 минут испытаний; г) после 40 минут испытаний. Нагрузка 392,26 Н. Размер изображения 7×10 мм²

Дальнейшее увеличение времени испытания при той же нагрузке привело к формированию дорожки трения, средняя ширина которой составила 1.64 мм. Анализ данных показывает, что интенсивность изнашивания на стадии приработки – $v_{u3h} \approx 0.12$ мм/мин. На стадии установившегося износа "скорость" изнашивания снижается и составляет $v_{u3h} \approx 0.041$ мм/мин.

Скорость роста ширины дорожки трения по сравнению с необработанными образцами 30ХГСН2А является весьма низкой. Причиной этого может являться формирование на обработанной УУО поверхности специфического деформационного рельефа, в виде двумерного квазирегулярного гофра (см. выше гл. 4, раздел 4.1). Последний связан с воздействием на поверхность ударников с ультразвуковой частотой. Предполагается, что формирование подобного волнообразного рельефа должно способствовать эффективному перераспределению напряжений и деформаций, возникающих при нагружении на поверхности трибоконтакта, и вызывать более равномерное распределение напряжений и деформации в поверхностном слое.

Образцы высокопрочной стали 30ХГСН2А с нанокристаллическим покрытием TiAlN, осажденным на предварительно обработанную УУО поверхность

Данная комбинация поверхностного наноструктурирования материала позволяет достичь наилучшего результата. За 40 минут испытаний на поверхности трибоконтакта сформировалось только эллипсоидальное пятно трения с полуосями ~0.3 мм и ~1.5 мм (рис. 5.38, г (выделено белым овалом)).



Рис. 5.38. Оптические изображения поверхностей трения образцов высокопрочной стали 30ХГСН2А с покрытием TiAlN, осажденным на предварительно обработанную УУО поверхность: а) перед началом испытаний; б) после 5 минут испытаний; в) после 15 минут испытаний; г) после 40 минут испытаний. Нагрузка 392.26 Н. Размер изображения 7×10 мм²

Результаты триботехнических испытаний образцов в исходном состоянии и после различных видов модификации поверхности представлены в сводной таблице 5.7.

Таблица 5.7. Скорости увеличения ширины дорожек трения на поверхности трения исследованных образцов стали 30ХГСН2А

	<i>v_{изн}</i> "Скорость" изнашивания (мм/мин)		
Вид обработки	Стадия приработ-	Стадия установившегося	
	ки (0-5 мин)	износа (5-40 мин)	
30ХГСН2А	0.30	0.067	
30XГCH2A+TiAlN	0.171	0.045	
30ХГСН2А+УУО	0.122	0.041	
30ХГСН2А+УУО+TiAlN	близка к нулю	близка к нулю	

Качественно подобные результаты влияния обработки поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 на его износостойкость получены в [67]. Однако следует подчеркнуть особую специфику титановых сплавов, имеющих низкую сдвиговую устойчивость, и поэтому характеризующихся аномально низкой износостойкостью. Как показано в [68], электронные структуры нанокластеров α - и β - титана очень близки. Небольшие смещения атомов титана во второй координационной сфере осуществляют структурно-фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ в титане и его сплавах. Это определяет аномально низкие значения энергии дефекта упаковки кристаллического титана и высокую интенсивность износа его поверхностных слоев в парах трения.

Ультразвуковая финишная обработка титанового сплава ВТ6 приводит к формированию в тонком (~0.3 мкм) поверхностном слое градиентной структуры, состояние дефектной субструктуры которой существенным образом изменяется по мере удаления от поверхности обработки. На поверхности образца, подвергнутого УФО, формируется нанокристаллическая (~50 нм) структура; по мере удаления от поверхности размер кристаллитов увеличивается. Выявлен подслой с высоким уровнем кривизны-кручения кристаллической решетки, разделяющий, по всей видимости, слой материала, сохранившей морфологию исходной структуры, и слой материала, в котором начинает формироваться нанокристаллическая структура.

Аналогичные результаты были получены в ходе электронномикроскопических исследований образцов титанового сплава ВТ6, подвергнутого ультразвуковой ударной обработке. Единственным отличием является несколько большее значение (~0.5 мкм) глубины модифицированного поверхностного слоя. Рентгенографические исследования наноструктурных поверхностных слоев подтверждают, что после УУО в приповерхностном слое ВТ6 происходит наноструктурирование поверхности и формируется одна преимущественная ориентация зерен.

В исходном материале микротвердость поверхностного слоя составляет 2500 МПа и увеличивается после УФО и УУО до 5300 МПа и 6200 МПа, соответственно.

На рис. 5.39 представлены изображения покрытия *TiAlN*, нанесенного на исходную (а) или подвергнутую УФО (б) подложку титанового сплава ВТ6, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии. Видно, что при нанесении покрытия на исходную подложку формируется многоуровневая структура покрытия: на поверхности покрытия наблюдаются агломераты с латеральными размерами ~300...400 нм, которые состоят из более мелких зерен, средний размер которых составляет ~ 20...50 нм.



Рис. 5.39. ACM-изображения поверхности покрытия TiAlN: а - на исходной подложке BT6; б - на подложке BT6, подвергнутой ультразвуковой финишной обработке

Предварительная ультразвуковая обработка поверхностного слоя титанового сплава изменяет структуру напыляемого на него покрытия *TiAlN*. В случае ультразвуковой финишной обработки на подложке формируется покрытие из агломератов с меньшим латеральным размером 80...100 нм, также состоящее из нескольких более мелких зерен. После ультразвуковой ударной обработки покрытие *TiAlN* становится неоднородным. На поверхности покрытия формируются как зерна размером 50...80 нм, так и более крупные агломераты с латеральными размерами 300 нм.

Изнашивание образцов сплава ВТ6 в исходном состоянии подтвердило их крайне низкую износостойкость. При ультразвуковой ударной обработке образцов, но без нанесения покрытия, интенсивность изнашивания обработанной поверхности почти в 2 раза меньше на стадии приработки и в 3 раза меньше на стадии установившегося износа.

Интенсивность изнашивания образцов ВТ6 с наноструктурным покрытием *TiAlN*, нанесенным на исходную подложку, на стадии приработки составляет $v_{u_{3H}} \approx 0.42$ мм/мин, на стадии установившегося износа – $v_{u_{3H}} \approx 0.011$ мм/мин. Это оказывается значительно ниже, соответственно, в 1.4 и 2 раза значений, наблюдавшихся на исходных образцах.

Наибольшую износостойкость приобретают образцы титанового сплава ВТ6, подвергаемые УУО с последующим нанесением покрытия *TiAlN*. Как видно из рис. 5.40, в течение первых 5 мин износных испытаний на поверхности трибоконтакта формируется лишь пятно трения. Только после 70 мин испытаний пятно трения принимает форму, близкую к наблюдавшимся выше дорожкам трения с шириной ~2.25 мм.



Рис. 5.40. Оптические изображения поверхностей трения образцов титанового сплава ВТ6, подвергнутых УУО и последующему нанесению покрытия TiAlN до (а) и после испытаний в течение 5 (б), 45 (в) и 70 минут (г). Нагрузка 25.8 Н. Размер изображений 7×10 мм²

Скорость изнашивания равна ~0.26 мм/мин, что является наименьшим значением для всех исследовавшихся режимов поверхностного упрочнения. Как видим, качественно влияние ультразвукового наноструктурирования поверхностного слоя титанового сплава подобно его влиянию на износостойкость высокопрочной стали 30ХГСН2А.

Рассмотренные в данном разделе результаты свидетельствуют о важности специальной обработки поверхностного слоя подложки перед нанесением на нее наноструктурного покрытия. Это относится как к структуре покрытия, так и к его влиянию на износостойкость материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta. Mater. - 2000. - V.48. - P. 1-29.
- Андреев А.А., Пастух И.М., Шулаев В.М. Вакуумнодиффузионная обработка поверхности металлов с применением тлеющего и дугового электрических разрядов в газах // Новые процессы термической обработки / Под ред. И.М. Неклюдова и В.М. Шулаева. – 2004. – С. 5-55.
- 3. Andreev A.A., Gavrilko I.V., Gavrilov A.G. Multilayer coatings of metal-cutting tools // US pat. № 4.554.201. 1985.
- Андреев А.А., Кунченко В.В., Шулаев В.М. и др. Исследование многослойных вакуумно-дуговых износостойких покрытий, подвергнутых термообработке // Сб. докл. Межд. научно-техн. конф. "Пленки-2002". – Москва. – МИРЭА. – 2002. – С. 206-209.
- 5. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surface and Coatings Technology. 2000. V.125. P. 322-330.
- 6. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // Thin Solid Films. – 1995. – V.268. – P. 64-71.

- Musil J., Vlcek J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V.142-144. – P. 557-566.
- 8. Veprek S. The search for novel, superhard materials // Journal of Vacuum Science and Technology. 1999. V. A 17 (5). P. 2401-2420.
- 9. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Musil J. Structure-property relationships in singleand dual-phase nanocrystalline hard coatings // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V.174-175. – P. 725-731.
- Vetter J, Scholl H.J., Knotek O. (*TiCr*)N coatings deposited by cathode vacuum arc evaporation // Surface and Coatings Technology. 1995. V. 4-75. P. 286-291.
- Gautier C., Magnet J. Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum ARC evaporation // Thin Solid Films. - 1997. -V. 295. - P. 43-52.
- 12. Ma C.-H., Huang J.-H., Haydn Chen. Nanohardness of nanocrystalline *TiN* thin films // Surface and Coatings Technology.–2006.–V.200. P.3868-3875.
- Мовчан Б.А., Демчишин А.В. Получение покрытий при вакуумной конденсации металлов и сплавов // ФММ. – 1969. – Т.28. – С. 83-90.
- Thornton J.A. Impurity effect on structure of metal films // Ann. Rev. Mater.Sci. - 1977. - V.7. - P. 239-246.
- Anthony J.Perry, Rafael R.Manory, Roman Novak, David Rafaja. Post-treatment of titanium nitride by ion implantation // Vacuum. – 1998. – V.49. – №2. – P. 89-95.
- Гусева М.И., Гордеева Г.М., Мартыненко Ю.В. и др. Имплантационноплазменная обработка мартенситной стали и титанового сплава // ФХОМ. – 1999. – №2. – С. 11-16.
- 17. Аксенов А.И., Бугаев С.П., Панковец Н.Г. и др. Получение широкоапертурных пучков ионов металлов // ПТЭ. 1987. №3. С. 139-142.
- Ian G.Brown, James E.Galvin, Robert A.MacGill, Frank J.Paoloni. Broad-beam multi-ampere metal ion source // Rev.Sci.Instrum. – 1990. – V.61. – №1. – P. 577-579.
- 19. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сергеев О.В. и др. Влияние ионнопучковой обработки на структуру и трибомеханические свойства покрытий *TiN* // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – № 2. –С. 10-13.
- 20. Sergeev O.V., Sergeev V.P., Fedorishcheva M.V. et al. Structure and mechanical properties of TiAlN coatings handled by a high-energy of (Cr + B) ion beams // Proceedings of 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows / Edited by N.Koval and A.Ryabchikov. Tomsk: Publishing house of the IOA SB RAS, 2008. p. 663-665.

- Сергеев В.П., Яновский В.П., Параев Ю.Н. и др. Установка ионномагнетронного напыления нанокристаллических покрытий // Физ. мезомех. – 2004. – Т.7. – Спец.вып. – Ч.2. – С.333-337.
- Сергеев В.П., Сунгатулин А.Р., Сергеев О.В. и др. Нанотвердость и износостойкость высокопрочных сталей 38ХНЗМФА и ШХ15, имплантированных ионами (*Al+B*), (*Ti+B*), *Ti* // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309. – №1. – С. 120-125.
- 23. Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S., Croitoru N. Reactive-sputter-deposited *TiN* films on glass substrates // Thin Solid Films. 1991. V.197. P. 117-128.
- 24. Andrievski R.A. Review. Films of interstitial phases: synthesis and properties // Journal of Materials Science. 1997. V.32. P. 4463-4484.
- Knotek O., Bohmer M., Leyendecker T., Jungblut F. Oxidation resistance of *TiAlN* coatings //Material Science and Engeneering. – 1988. – V. A105-106. – P. 481-488.
- PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (*Ti*, *Al*)*N*: a review // Material Science and Engeneering. 2003. V.A342. P. 58-79.
- Панин В.Е., Сергеев В.П., Почивалов Ю.И. и др. Создание наноструктурных состояний в поверхностных слоях комбинированным методом ионной имплантации – магнетронного распыления – ультразвуковой обработки // Физ. мезомех. – 2005. – Т.8. –Спец.вып. – С. 113-116.
- Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. и др. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий эффективный способ упрочнения современных конструкционных и инструментальных материалов // ФММ. 2007. Т.104. № 6. С. 1-11.
- Иваненко А.В., Панин С.В., Иванов Ю.Ф. и др. Повышение усталостной прочности стали ВНС-5 путем поверхностной высокоэнергетической обработки // Перспективные материалы. – 2007. –Спец. вып. – Т.2. – С. 321-326.
- 30. Машков Ю.К., Грязнов Б.Т., Калистратова Л.Ф. и др. Влияние ионной имплантации на триботехнические характеристики металлополимерных пар трения // Трение и износ. – 1986. – Т.7. – №6. – С. 1079-1085.
- Kluge A., Langguth K., Öchsner R., Kobs K., Ryssel H. Examination of Wear, Hardness and Friction of Nitrogen-, Boron-, Silver-, Lead- and Tin-implanted Steels with Different Chromium Contents // Mater.Sci.Eng. – 1989. – V.A115. – P. 261-265.
- Sioshansi P., Au J.J. Improvements in Sliding Wear for Bearing-grade Steel Implanted with Titanium and Carbon // Mater. Sci. Eng. 1985. V.69. P. 161-166.
- 33. Fukui Y., Hirose Y., Iwaki M. Process of structure change in iron during titanium implantation // Thin Solid Films. – 1989. – V.176. – No.1. – P. 165-172.

- 34. Сергеев В.П., Воронов А.В., Пушкарева Г.В. Структура поверхностного слоя и механические свойства подшипниковой стали после обработки пучками ионов *Ti*, *Ti*+*C*, *Ti*+*B* // ΦХОМ. – 2006. – №2. – С. 58-64.
- 35. Пучкарева Л.Н., Чесноков С.М., Шулепов И.А. Особенности ионной имплантации вольфрама, молибдена и углерода при использовании одноэлементных и композиционных катодов в частотно-импульсном режиме // ФХОМ. – 1998. – №5. – С. 11-15.
- Федорищева М.В., Сергеев В.П., Воронов А.В. и др. Структура и фазовый состав стали 38ХНЗМФА, имплантированной ионами *Cr* и *B* // Известия РАН. Серия Физическая. – 2007. – Т.71. – №.2. – С. 231-233.
- 37. Федорищева М.В., Сергеев В.П., Попова Н.А. и др. Структура и фазовый состав поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА после обработки пучком ионов *Мо+В* // Сборник тезисов 10-го международного симпозиума "Упорядочение в минералах и сплавах". Ростов-на Дону. 2007. С. 192-195.
- 38. Fedorishcheva M.V., Sergeev V.P., Sergeev O.V. et al. Structure and phase compound of 0.38C-Cr-3Ni-V steel implanted by Mo and B ions // Proceedings of 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows / Edited by N.Koval and A.Ryabchikov. Tomsk: Publishing house of the IOA SB RAS. 2008. p. 308-311.
- Oliver W., Pharr G. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J.Mater.Res. - 1992. - V.7. - No.6. - P.1564-1583.
- Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей / Под ред. Буренкова А.Ф., Комарова Ф.Ф., Кумахова М.А. и др. – Минск: Изд-во БГУ, 1980. – 352 с.
- Brown. I.G., Feinberg B. and Galvin J.E. Multiply stripped ion generation in the metal vapor vacuum arc // J.Appl.Phys. – 1988. – V.63. – No.10. – P. 4889-4898.
- Sasaki J., Brown. I.G. Ion spectra of vacuum arc plasma with compound and alloy cathodes // J.Appl.Phys. – 1989. – V.66. – No.11. – P. 5198-5203.
- 43. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. 381 с.
- 44. Пащенко О.В., Гирсова Н.В., Гашенко С.А. и др. Микротвердость ионноимплантированных металлов // ФХОМ – 1997. – №4. – С. 13-18.
- 45. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Издательство МИСИС, 1994. 328 с.
- 46. Байбарацкая М.Ю., Блесман А.И., Калистратова Н.П. и др. Исследование модифицированных структур стальных деталей металлополимерных трибосистем // Трение и износ. – 1998. – Т.19. – №4. – С. 510-516.

- 47. Панин В.Е., Панин А.В. Фундаментальная роль наномасштабного структурного уровня пластической деформации твердых тел // МиТОМ. – 2006. – №12. – С. 5-10.
- 48. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. І. Физические основы многоуровневого подхода // Физ. мезомех. – 2006. – Т.9. – №3. – С. 9-22.
- 49. Sue J.A. Development of arc evaporation of non-stoichiometric titanium nitride coatings // Surface and CoatingsTechnology. 1993. V.61. P. 115-120.
- Mayrhofer P.H., Willmann H., Mitterer C. Recrystallisation and grain growth of nanocomposite Ti-B-N coatings // Thin Solid Films. – 2003. – V. 440. – P. 174-179.
- 51. He J.L., Sethuhara Y., Shimuzu I., Miyake S. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition of copper // Surface and Coatings Technology. 2001. V. 137. P. 38-42.
- Musil J., Hruby H., Zeman P., Zeman H. et al. Hard and superhard nanocomposite *Al-Cu-N* films prepared by magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. 2001. V. 142-144. P. 603-609.
- Pribytkov G.A., Korosteleva E.N., Psakhie S.G. et al. Nanostructured titanium nitride coatings produced by arc sputtering of composite cathodes // Proceedings of 7th Int. Conf. On Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk. 2004. P. 163-166.
- 54. Myung H.S., Lee H.M., Shaginyan L.R., Han J.G. Microstructure and mechanical properties of *Cu* doped *TiN* superhard nanocomposite coatings // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 163-164. P. 591-596.
- Musil J., Zeman P., Hruby H., Mayrhofer P.H. ZrN/Cu nanocomposite film a novel superhard material // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V.120-121. – P. 179-183.
- Musil J., Vlcek J., Zeman P. Morfology and microstructure of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings // Japan Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 41. – Part 1. – No.11A. – P. 6569-6533.
- 57. Han J.G., Myung H.S., Lee H.M., Shaginyan L.R. Microstructure and mechanical properties of *Ti-Ag-N* and *Ti-Cr-N* superhard nanostructured coatings // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 174-175. P. 738-743.
- Koehler J.S. Attempt to design a strong solid // Phys. Rev. 1970. V. B2. -P. 547-551.
- 59. Андриевский Р.А., Анисимова И.А., Анисимов В.П. Формирование структуры и микротвердость многослойных дуговых конденсатов на основе нитридов *Ti, Zr, Nb* и *Cr* // Физика и химия обработки материалов. 1992. №2. С. 99-103.

- Yao S.H., Su Y.L., Kao W.H., Liu T.H. On the micro drilling and turning performance of TiN/AlN nano-multilayer films // Materials Science and Engineering A. – 2005. – V. 392. – Issues 1-2. – P. 340-347.
- Ducros C, Benevent V., Sanchette F. Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V.163-164. – P. 681-688.
- 62. Hovsepian P.Eh., Lewis D.V., Munz W.-D. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings // Surface and Coatings Technology. 2000. V. 133-134. P. 166-175.
- 63. Почивалов Ю.И., Панин В.Е., Сергеев В.П. и др. Структура и механические свойства высокопрочных сталей 1Х15Н4АМ3-Ш и 30ХГСН2А с наноструктурированным поверхностным слоем // Сборник статей по материалам Второй международной конференции "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов". – Москва. – 2007. – С. 372-373.
- 64. Панин В.Е, Сергеев В.П., Панин А.В. и др. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий: научные основы и инженерные приложения // Перспективные материалы. – Спец. выпуск. – 2007. – Т.1. – С. 90-94.
- 65. Панин В.Е., Елсукова Т.Ф., Панин А.В. и др. Мезоскопические структурные уровни деформации в поверхностных слоях и характер усталостного разрушения поликристаллов при знакопеременном изгибе. Ч.І. Мезоскопическая структура // Физ. мезомех. – 2004. – Т.7. – №2. – С. 5-17.
- 66. Кузина О.Ю., Елсукова Т.Ф., Панин В.Е. Мезоскопические структурные уровни деформации в поверхностных слоях и характер усталостного разрушения поликристаллов при знакопеременном изгибе. Ч.П. Многоуровневый подход // Физ. мезомех. – 2005. – Т.8. – №4. – С. 13-26.
- 67. Отчет о научно-исследовательской работе "Разработка теоретических и экспериментальных основ кратного повышения усталостной долговечности изделий авиационной техники путем многоуровневого наноструктурирования их поверхностных слоев" по государственному контракту № 02.513.11.3240 от 25 июня 2007 г. по теме "Работы по проведению проблемно-ориентированных поисковых исследований и созданию научно-технического задела в области индустрии наносистем и материалов по критической технологии «Нанотехнологии и наноматериалы»", УДК 669.539.376, 620.22.
- Демиденко В.С., Зайцев Н.Л., Меньщикова Т.В. и др. Предвестник виртуальной β-фазы в электронном строении нанокластера в α-титане // Физ. мезомех. – 2006. – Т.9. – №3. – С. 55-60.

Глава 6. Современные технологии наноструктурирования поверхностных слоев и нанесения наноструктурных покрытий

Непрерывно расширяющаяся область применения технологии наноструктурирования поверхностных слоев и нанесения наноструктурных покрытий предусматривает огромное многообразие деталей машин и инструментов, изготавливаемых из разных материалов и имеющих различную форму и размеры. Это, в свою очередь, предопределяет большое разнообразие методов получения наноструктур в поверхностных слоях и стимулирует разработку широкой гаммы технологических установок, требуемых для реализации этих процессов для конкретных изделий машиностроения. Так, для формирования наноструктур в поверхностном слое металлов и сплавов, керамических материалов применяют воздействие высококонцентрированных потоков энергии, таких как, бомбардировка высокоэнергетическими пучками ионов и ионных комплексов [1-4], облучение импульсными лазерными и электронными пучками [4-6], поверхностная ударная и финишная обработка мощным ультразвуком [7,8], электроимпульсная обработка [9] и т.п. Для нанесения наноструктурных покрытий на детали машин и инструмент широко используются такие методы, как вакуумное магнетронное [10-12] и дуговое напыление [13-14], катодное ионное распыление [15] и их различные модификации, а также газофазные и золь-гельные процессы осаждения [16].

Для инструментов и деталей машин, изготовленных из твердых сплавов, наиболее широко применяются износостойкие покрытия, в т.ч. нанокомпозитные, нанесенные методами химического осаждения из газовой фазы, которые получили в мировой практике наименование CVD (chemical vapor deposition). Эти методы позволяют получать покрытия на основе карбидов, нитридов и карбонитридов металлов IV-VI групп Периодической системы элементов и, таким образом, повышать стойкость твердосплавных изделий в несколько раз [17]. Реализация этих методов связана с протеканием в реакторе химической реакции разложения солей металлов при температурах около 1000...1100°С, поэтому они пригодны для нанесения покрытий только на твердосплавные материалы. К сожалению, эти методы не пригодны для нанесения покрытий на инструменты из быстрорежущих и штамповых сталей, подвергаемых отпуску при температуре не выше 530...550°С, и тем более на детали из конструкционных сталей и сплавов, имеющих температуру финишного процесса термообработки ниже 500°С.

Более универсальны методы физического осаждения покрытий в вакууме, получившие название PVD (physical vapor deposition), в процессе которых испаренные или распыленные частицы материала осаждаются на подложку в результате воздействия таких физических факторов, как, например, облучение ионными и плазменными потоками, наложение электрических и магнитных полей и др. В машиностроении наиболее широко применяются магнетронный и вакуумнодуговой методы нанесения PVD-покрытий.

Магнетронный метод представляет собой разновидность метода катодного распыления, при котором у поверхности распыляемого катода (мишени) при помощи скрещенных магнитного и электрического полей формируется слой плазмы, плотность которой на порядки больше, чем в обычных (безмагнитных) системах катодного распыления. При этом значительно возрастают плотность ионного тока на катод и скорость ионного распыления. Следовательно, появляется возможность снизить давление рабочего газа и улучшить характеристики наносимых покрытий [18]. Для получения соединений к инертному газу добавляют соответствующие реакционные газы (азот, метан и др.). Магнетронный метод позволяет наносить широкий спектр покрытий из разнообразных металлов и их соединений с высокой равномерностью свойств, в том числе высокотвердые наноструктурные покрытия. Распыленные частицы представляют собой на 95% нейтральные атомы. Процесс осаждения покрытий из соединений происходит в очень узком диапазоне давлений, что затрудняет контроль над этим процессом. Адгезия этих покрытий не является оптимальной в связи с тем, что очистка подложки перед нанесением производится бомбардировкой ионами аргона, а не материала покрытия, и при последующем осаждении покрытия его диффузионная связь с подложкой выражена слабее. Например, после очистки стальной подложки бомбардировкой ионами аргона в тлеющем разряде при давлении 0.6 Па, характерном для магнетронного метода (U_s =-1200 B), критическая нагрузка осажденного затем покрытия *TiAIN*, характеризующая адгезию, составила (27 ± 3) *H*, в то время, как после бомбардировки нонами хрома в дуговом разряде при том же напряжении на подложке эта величина увеличилась до (63±2) *H* [19].

Вакуумно-дуговой метод характеризуется созданием потоков высокоионизованной плазмы испаряемого материала [20]. С подачей на подложку высокого отрицательного потенциала происходит очистка распылением ее поверхности ионами испаряемого материала, активация, диффузия атомов в подложку. При последующем нанесении покрытия наблюдается взаимная диффузия атомов материала подложки и покрытия, так что на границе образуется диффузионный слой толщиной 1.5...2.5 мкм. В результате кратковременного (5...7 мин) нагрева до 850°С толщина этого слоя удваивается [21-23]. Это обеспечивает адгезию покрытий к подложке значительно более высокую, чем при магнетронном методе. При напуске в вакуумную камеру реакционных газов образуются соответстсоединения металлами, вующие с обладающими высокими физикомеханическими характеристиками. Однако существенным недостатком вакуумно-дугового метода по сравнению с магнетронным является наличие в плазменных потоках дисперсных капель испаряемого металла размерами 0.1...40 мкм, причем их относительное количество увеличивается с уменьшением размеров.

Они нарушают равномерность структуры покрытий, вводя в нее дополнительные дефекты, границы, поры [21,24]. Наличие капельной фракции в вакуумнодуговых покрытиях уменьшает износостойкость и твердость покрытий, в особенности сопротивление эрозии и коррозии.

Для того чтобы совместить достоинства обоих методов, был создан метод нанесения покрытий ABSTM, при котором очистку подложек производят вакуумно-дуговым методом, а осаждение покрытий – магнетронным [25]. Примером осуществления этого метода может служить установка HTC 1000-4, которая содержит четыре магнетронных распылительных устройства, одно из которых может работать как в режиме дугового испарения, так и распыления. Это позволяет производить очистку поверхности изделий и нанесение покрытий разными методами в едином технологическом цикле.

6.1. Обработка поверхности ионными и электронными пучками, ультразвуком

Перспективным способом обработки поверхности различных материалов стал метод воздействия на нее с помощью ионных и электронных пучков. Способ обработки поверхности ионными пучками высокой энергии, называемый ионной имплантацией, является высокоэффективным методом модификации структуры материалов, а также универсальным методом введения в любой материал любых легирующих примесей в строго контролируемом количестве. В результате имплантации в тонком поверхностном слое может быть получена достаточно высокая концентрация вводимых атомов. Кроме того, в этом слое образуется большое число дефектов. Эти два процесса оказывают существенное влияние на электрофизические, физико-механические и химические свойства материалов. Ионная имплантация служит незаменимым методом изменения свойств материалов и изделий, когда предъявляются повышенные требования к степени шероховатости и размерам обрабатываемых изделий. Этот процесс можно осуществлять с помощью как непрерывных, так и импульсных ионных пучков.

Обработка с помощью непрерывных ионных пучков проводится во многих лабораториях и предприятиях как у нас в стране, так и за рубежом. Выполненные к настоящему времени исследования показывают, что при непрерывном облучении свойства металлов и сплавов изменяются, если число внедряемых частиц (доза облучения) достигает $10^{17}...10^{18}$ см⁻². Например, существенно могут увеличиваться циклическая усталостная прочность металлов, износостойкость, микротвердость, коррозионная стойкость и т.д. [1-4]. Имеющиеся результаты по имплантации легких и тяжелых ионов в металлы и сплавы показывают, что в некоторых случаях износостойкость увеличивается в 200 раз. Много работ посвящено исследованию влияния имплантации ионов на коррозионную стойкость металлов. Показано, что она может существенно увеличиваться и что ионная

имплантация позволяет получить в поверхностном слое такие сплавы и соединения, которые в электрохимическом отношении ведут себя подобно соответствующим сплавам, получаемым методами обычной металлургии. Особенно важен этот метод для получения коррозионно-стойких слоев для работы в агрессивных средах. Ионная имплантация может оказать существенное влияние и на радиационную стойкость. Наконец, при ионной имплантации образуются новые соединения, которые нельзя синтезировать другими методами. С помощью этой технологии можно получать новые равновесные и метастабильные фазы. На примере образования метастабильных твердых растворов, которые получают быстрой закалкой, можно сделать заключение о том, что при ионной имплантации возникают большие градиенты температур порядка 10¹⁴ K/c, что может приводить к образованию не только нанокристаллических, но и аморфных фаз.

Имплантация ионов в поверхностный слой материалов также может проводиться с помощью импульсных ионных пучков, характер взаимодействия которых с поверхностью материала значительно отличается от такового для непрерывных ионных пучков глубиной проникновения имплантируемых ионов, распределением температурного поля по толщине поверхностного слоя, структурно-фазовому состоянию после имплантации.

Характер воздействия электронных пучков на материалы отличается от воздействия на твердые тела потоков ионов. Так как в данном случае не происходит легирования обрабатываемой поверхности, а пробег электронов в веществе значительно больше глубины проникновения ионов, в основном воздействие характеризуется количеством теплоты, переданной облучаемому материалу, а также скоростью нагрева и охлаждения. Что касается применения непрерывных электронных пучков для обработки металлов и сплавов, то этот вопрос к настоящему времени достаточно хорошо разработан и теоретически, и практически. Наибольший интерес для современного материаловедения представляют процессы взаимодействия импульсных (*Q*=10⁶...10⁹ Вт/см², *т*≤10⁻⁹ с) высокоэнергетических электронных пучков с поверхностью неорганических материалов, особенно металлов и сплавов. Использование электронных пучков с такими характеристиками дает возможность эффективно воздействовать на свойства поверхностных и приповерхностных слоев металлов, изменяя их структурный и фазовый состав, варьируя скорость нагрева или охлаждения. Так, рядом исследователей было обнаружено, что под воздействием импульсных электронных пучков происходит аморфизация поверхности сплавов на основе железа. Кроме того, используя данный вид воздействия, можно в отличие от лазерной обработки одновременно осуществлять легирование поверхности ионами практически любых элементов и оплавлять покрытие, в котором содержится данный легирующий элемент. Перечисленные факты свидетельствуют о том, что взаимодействие ионных и электронных пучков с поверхностью материалов, в том числе и с

металлами, приобретает большое не только научное, но и практическое значение. Именно этим определяется тот интерес, который проявляют различные научные и производственные коллективы к данным методам.

6.1.1. Оборудование для ионно-пучковой обработки металлических материалов

Вопросы разработки ионных источников, формирование ионных пучков, их сепарация и анализ работы ионных ускорителей рассмотрены в [26,27]. В настоящее время в мире выпускается около 400 типов промышленных ионных имплантеров, которые в основном используются в электронной промышленности. К особенностям ионной имплантации металлов следует отнести: необходимость достижения больших доз (более 10^{17} см⁻²), достаточно широкий набор используемых ионов, необходимость обработки больших и сложных форм поверхностей деталей машин, достаточно высокая скорость набора дозы. Перечисленные особенности в большинстве случаев затрудняют использование для ионной имплантации металлов традиционных имплантеров, используемых в микроэлектронике, а промышленное применение требует создания достаточно простых по конструкции, универсальных по типам получаемых ионов, надежных и долговечных в эксплуатации сильноточных имплантеров.

Для развития ионной имплантации металлических материалов большое значение имеет разработка новых ионных источников и специальных вакуумных камер, в которых возможна обработка различных деталей машин и инструмента. Существующие электромагнитные сепараторы для разделения изотопов позволяют создавать пучки током от 10 до 300 мА, но их использование в сильноточных имплантерах для обработки металлов значительно увеличивает стоимость и габариты установок. Применение ионной имплантации к изделиям с большой площадью обрабатываемой поверхности требует создания специальных установок путем модификации существующих систем или создания новых. Поскольку при работе сильноточных имплантеров необходима расфокусировка ионного пучка на большую площадь облучаемой поверхности для устранения чрезмерного разогрева образцов, то были созданы импульсные бессепарационные имплантеры с широкоапертурными высокоинтенсивными источниками ионов, которые могли обеспечить достаточно однородный ионный пучок [28]. Заметим, что при решении большого круга практических задач по ионной обработке металлов требования к чистоте ионного пучка и однородности имплантации могут быть существенно снижены в сравнении с требованиями при имплантации в полупроводниковые материалы. Для реализации имплантеров такого типа были предложены различные конструкции ионных источников: дуговой [29,30], искровой [31] и лазерный [32]. Рассмотрим подробнее возможности этих источников.

В [29] дано описание широкоапертурного импульсного дугового источника ионов металлов, созданного для ионно-пучковой обработки металлов. Анод и извлекающий электрод источника имели внутреннее отверстие диаметром 100...200 мм и образовывали фокусирующую диодную систему. Частота следования импульсов составляла 10...50 Гц, длительность могла варьироваться в пределах 100...150 мкс, ускоряющее напряжение 20...150 кВ. Импульсное значение ионного тока достигало нескольких ампер. Коэффициент неравномерности распределения плотности тока по сечению пучка зависел от условий формирования пучка в ускоряющем промежутке, форме эмитирующей плазменной поверхности и условий создания пучка. Авторы не предпринимали мер к фиксации плазменной границы, тем не менее, получили достаточно воспроизводимые параметры ионного пучка с коэффициентом неравномерности распределения по сечению пучка в пределах 0.7...0.95. Зарядовый спектр ионного пучка, эмитируемого источником, содержал одно-, двух-, трех- и четырехзарядные ионы в зависимости от применяемого материала катода. Применение масляных средств откачки не позволило получить высокую чистоту ионного пучка, который содержал значительное количество углеводородов. К сожалению, в [29] отсутствовали измерения однородности обработки поверхности широкоапертурным ионным пучком. Авторы сообщают, что использование разработанного ими источника в имплантационной системе без сепаратора обеспечивало набор дозы порядка 10¹⁷ см⁻² на площади 300 см² за время 5...15 мин. На рис. 6.1 представлена схема бессепарационного имплантера с дуговым источником, а на рис. 6.2 показан ионный имплантер "ДИАНА-2" (Россия), сконструированный на основе этой схемы и описанных выше принципов [29]. Этот ионный имплантер способен обрабатывать поверхность металлов и сплавов ионными комплексами боридов металлов, что приводит, в результате, к эффективному наноструктурированию поверхностных слоев деталей машин и инструментов (см. главу 5).



Рис. 6.1. Схема ионного имплантера с дуговым ионным источником:

1 катод; 2 - поджигающий электрод; 3 - анод; 4 - извлекающий электрод; 5 термопара калориметра; облучаемый 6 образеи; измерения блок интегральной дозы; 8 цилиндр -Фарадея; 9 блок измерения дифференциальной дозы; 10 - средства вакуумной откачки



Рис. 6.2. Импульсный вакуумнодуговой ионный имплантер "ДИАНА-2"

Описание ряда дуговых источников типа MEVVA (США) дано в [30]. Эти источники отличаются от представленного в [29] тем, что в них применена трехсеточная система экстракции и ускорения ионного пучка. Фиксация плазменной границы и локализация области горения дуги с помощью магнитного поля позволили улучшить эмиттанс формируемого пучка. Источники типа MEVVA-I и MEVVA-II дали возможность получать импульсные токи до 1 A с длительностью импульсов 300 мкс и частотой повторения 1...10 Гц. Измерения однородности облучения с помощью метода обратного рассеяния легких ионов показали, что радиальный профиль распределения имплантированных ионов далек от гомогенного и на диаметре пучка порядка 5 см характеризуется неоднородностью ~50% от центра к краям. В дальнейшем путем совершенствования ионной оптики был создан миниатюрный источник, способный выдавать пучок с малым значением эмиттанса и током на уровне 10 мА. Разработанный позднее источник типа MEVVA-IV содержал 16 катодов, последовательно подключаемых к одному источнику питания для повышения ресурса работы источника. Авторы [30] разработали несколько разновидностей дуговых ионных источников, используя их в комбинации с различными ускорителями для ядерно-физических экспериментов и практического применения.

В [31] представлены данные по импульсным ионно-лучевым установкам с искровым источником ионов. Частота повторения импульсов составляла 32 Гц, длительность 6 мкс при амплитудном значении тока ионов титана 2 А. Средний ток составлял 100 мкА при ускоряющем напряжении 80 кВ. Ионный пучок содержал преимущественно двухзарядные ионы, а уровень загрязнений в пучке не превышал 5%. Электроды источника изготовлялись из имплантируемого материала, расстояние между катодом и анодом составляло 2 см. Размер мишени, помещаемой в имплантер, вначале составлял 30 см², а затем путем модификации установки был доведен до 450 см².

В [33] рассмотрена промышленная ионно-лучевая установка Z-100 для имплантации больших доз ионов азота (2×10^{17} см⁻²) с энергией 100 кэВ на площади 20×20 см² за время около 30 мин. В имплантере использован источник Фримана с накаливаемым катодом и отбором ионов со щелевидного отверстия высотой 20 см и шириной 2 см, расположенного поперек оси плазменного образования. Авторы описали различные системы поворота и сканирования облучаемых поверхностей сложной конфигурации.

В [28,32] описан лазерно-плазменный источник ионов и малогабаритный импульсный имплантер с таким источником. Стерильный пробоотбор и ионизация рабочего вещества в источнике, осуществляемые мощным лазерным импульсом, обеспечивали низкий фон посторонних примесей в пучке (менее 10^{-5} %) и возможность получения многоэлементных ионных пучков заданного стехиометрического состава. В имплантере предельно просто осуществлялся переход от работы с одним типом ионов к другому. Импульсное значение тока могло достигать 1 *A*, длительность ионных импульсов составляла 5...10 мкс, частота следования импульсов до 100 Гц. Средний ток достигал 1 мА при ускоряющем напряжении 50 кВ, что обеспечивало набор дозы порядка 10^{17} см⁻² на площади 30 см³ за время примерно равное 1 ч. Близкий к изотропному разлет лазерной плазмы позволил получить высокооднородный (95%) ионный пучок круглого сечения диаметром 75 мм с расходимостью 2×10^{-3} рад. Широкий однородный пучок формировался системой из двух мелкоструктурных плоскопараллельных сеток. Рабочий вакуум в имплантере составлял 10^4 Па.



Рис. 6.3. Схема ионного имплантера с лазерно-плазменным источником ионов:

 частотный лазер; 2 - объектив;
плазмообразующая мишень;
система сканирования мишени;
блок ускоряющего напряжения;
система формирования и ускорения пучка; 7 - цилиндр Фарадея; 8 - облучаемый образец;
система сканирования образца;
блок измерения дозы;
компьютер; 12 - средства вакуумной откачки Ресурс непрерывной работы источника и имплантера, в целом, определялся временем непрерывной работы ламп вспышки лазера и, для примененной авторами системы ЛТИ-5, составлял 1000 ч. Зарядовый состав ионного пучка можно было варьировать изменением плотности потока лазерного излучения q на плазмообразующей мишени. Так, при $q \approx 10^9$ Вт·см⁻² пучок содержал только однозарядные ионы для весьма широкого круга элементов, а при $q \approx 10^{10}$ Вт·см⁻² в пучке присутствовали ионы нескольких зарядностей $1e^+$, $2e^+$, $3e^+$, $4e^+$, причем на однозарядные ионы приходилось около 50% общего их числа. На рис. 6.3 представлена схема импульсного ионного имплантера с лазерно-плазменным источником ионов.

В таблице 6.1 представлены основные параметры бессепарационных имплантеров с различными типами ионных источников, анализ которых позволяет заключить, что с помощью таких установок можно успешно решать практически все задачи ионно-пучкового наноструктурирования поверхностных слоев металлических материалов.

	Тип имплантера				
Параметр	С дуговым источником		Сискровим	Спарерным	Z-100 с ион-
	ДИАНА (РФ) [29]	МЕVVА (США) [30]	источником (США) [31]	источником (РФ) [28,32]	ным источ- ником Фри- мана [33]
Рабочее ве- щество, тип получаемых ионов	Любое проводящее неферромагнитное вещество				Азот
Зарядность ионов	+1e, +2e, +3e, +4e	+1e, +2e, +3e, +4e	+1e, +2e, +3e, +4e	+1e, 2e, +3e, 4e	+1e
Переход к другому ти- пу ионов	Смена катода	Смена катода	Смена элек- трода	Смена 20 мишеней без разгерметиза- ции	_
Поперечный размер пучка мм	200	70	60	75	200×20
Однород- ность пучка, %	90	50	_	95	_
Ускоряющее напряжение, кВ	3080	20100	80	575	100

Таблица 6.1. Основные характеристики ионных имплантеров

Длитель- ность им- пульсов, мкс	250	300	6	510	непрерыв- ный режим
Частота импульсов, Гц	550	10	32	До 100	_
Амплитуд- ное значение ионного то- ка, мА	3001000	5001000	2000	1001000	_
Средний ток, мА	110	2	0.1	0.31	7
Уровень за- грязнений, %	35	3	5	10 ⁻⁵	5
Рабочее дав- ление, Па	10-3	10-3	5×10 ⁻³	10 ⁻⁴	_
Габариты, мм	350×570	1500×1500× 1500	_	_	1500×2000 ×1700
Масса, кг	160	500		_	800

6.1.2. Оборудование для электронно-лучевой обработки материалов

Для реализации технологий поверхностной пучковой обработки необходимы электронные источники, которые кроме общепринятых требований к технологическим источникам по надежности, экономичности, сроку службы, должны удовлетворять ряду специфических требований, к которым можно отнести:

• площадь обработки поверхности, а соответственно и площадь поперечного сечения пучка, сформированного электронным источником, должна составлять от нескольких единиц до нескольких десятков квадратных сантиметров;

• неоднородность плотности тока по сечению пучка не должна превышать $\pm 10\%$ от среднего значения;

• плотность энергии в зоне обработки должна перекрывать диапазон от единиц до десятков Дж/см² при длительности импульса тока пучка от единиц до сотен мкс;

• энергия ускоренных электронов должна регулироваться от нескольких кэВ до нескольких десятков кэВ, однако предпочтительнее иметь более низкую энергию;

• источник должен устойчиво работать в условиях значительных газовыделений с поверхности обрабатываемых деталей и при частых разгерметизациях вакуумной системы. В значительной степени вышеперечисленным требованиям удовлетворяют источники электронов с сетчатым плазменным эмиттером (СПЭ) на основе сильноточных разрядов низкого давления. Источники электронов с сетчатым плазменным эмиттером обладают следующими основными достоинствами:

• позволяют генерировать электронные пучки как в непрерывном режиме, так и в импульсном с длительностью импульсов тока пучка 10⁻⁵-10⁻³ с и частотой повторения импульсов до нескольких килогерц;

• имеют большой срок службы, исчисляющийся десятками часов, и отличаются высокой энергетической эффективностью и экономичностью;

обладают хорошей воспроизводимостью импульсов тока пучка;

• позволяют в широком диапазоне параметров управлять током пучка, энергией ускоренных электронов и длительностью импульса тока пучка;

позволяют формировать электронные пучки большого поперечного сечения вплоть до сотен см² с хорошей однородностью плотности тока по сечению пучка;

• имеют малое время готовности (порядка нескольких мкс), определяемое временем зажигания разряда;

• позволяют эффективно управлять распределением плотности тока по сечению пучка;

• нечувствительны к вакуумным условиям и обратной бомбардировке ионами.

Перспективным, на наш взгляд, является использование плотных низкоэнергетических электронных пучков, генерируемых источниками с СПЭ, для поверхностной модификации материалов и изделий. Одним из условий стабильной работы источников заряженных частиц, использующих плотную газоразрядную плазму, является разделение областей генерации плазмы и ускорения частиц, извлеченных из этой плазмы. Это в электронном источнике с СПЭ достигается использованием мелкоструктурной сетки, ограничивающей и стабилизирующей эмиссионную границу плазмы [34]. Дополнительным условием, повышающим устойчивость разряда, является введение канала контрагирования, разделяющего катодную и анодную области разряда [35]. За счет канала контрагирования удается повысить давление в катодной области разряда, в которую производится напуск рабочего газа, и снизить давление в ускоряющем промежутке. Это позволяет, с одной стороны, снизить напряжение зажигания разряда, а с другой – увеличить электрическую прочность ускоряющего промежутка.

Транспортировка пучка, генерируемого источниками с СПЭ, осуществляется в газе низкого давления в присутствие слабого продольного магнитного поля. Ускоренные электроны, ионизуя газ, создают условия для компенсации собственного пространственного заряда, что способствует эффективной транспортировке пучка к области его взаимодействия с образцами. Эти основные принципы были использованы при разработке источника электронов с сетчатым плазменным эмиттером. Внешний вид электроннолучевой установки "СОЛО", в которой используется данный тип источника электронов, показан на рис. 6.4. Разработка конструкции выполнена Институтом сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск). В зависимости от экспериментальных условий был получен электронный пучок диаметром от 10 мм с общим током до 100 A и плотностью тока эмиссии 120 A/см² до 50 мм с общим током до 500 A и с плотностью тока эмиссии до 30 A/см² при длительности импульсов 30 мкс, энергии ускоренных электронов 10...20 кэВ и частоте следования импульсов тока 1...25 с⁻¹. Плотность энергии пучка на образцах достигает 50...80 Дж/см², что допускает его использование в работах по импульсной обработке металлов и сплавов с целью наноструктурирования поверхностных слоев.



Рис. 6.4. Электронно-лучевая установка "СОЛО" для наноструктурирования поверхности металлов и сплавов



Технологическое оборудование для ультразвуковой финишной обработки (УФО) (рис. 6.5.) поверхностного слоя материалов [7,8], который является непосредственным объектом интенсивного воздействия ультразвуковых колебаний, состоит из следующих узлов: источника питания 1, преобразователя частоты электрического тока 2, системы управления 3, акустической системы 4.

Современные преобразователи частоты – генераторы (рис. 6.6) – вполне соответствуют требованиям технологии УФО. Они малогабаритны, достаточно эффективны, мощностью 0.25...1.0 кВт преобразуют электрический ток промышленной частоты 50...60 Гц в ток с частотой ультразвука 22 кГц.

Узлом, составляющим основу и специфику оборудования и технологии УФО, является акустическая система, которая служит для преобразования электрической энергии в механическую; передачи этой энергии в нагрузку;




Рис. 6.6. Ультразвуковые генераторы

согласования сопротивления нагрузки с внутренним сопротивлением системы; согласования геометрических размеров зоны ввода энергии с размерами излучателя, концентрирования энергии и получения необходимой величины колебательной скорости излучателя. Система должна работать с максимальным КПД на резонансной частоте независимо от изменения сопротивления нагрузки.

Акустическую систему характеризуют следующие величины:

- амплитуда колебательной силы F_m;
- амплитуда колебательной скорости V_k;
- сопротивление потерь в системе R_m;
- мощность системы Р;
- КПД системы.

Акустическая система (рис. 6.7) состоит из преобразователей – магнитострикционного (МСП) или пьезоэлектрического (ПЭП) – и волноводных звеньев, кратных распространяющимся полуволнам. МСП (или ПЭП) трансформируют

электрические колебания в механические за счет магнитострикционного или пьезоэлектрического эффектов. Весьма важным обстоятельством является то, что МСП имеют очень большую надежность в работе. Практика показывает возможность их использования более 10 лет [8]. В настоящее время для УФО используются МСП из материалов, которые не содержат дефицитных, дорогостоящих металлов, доступны и обладают хорошими эксплуатационными и технологическими свойствами. Наиболее широко применяемым материалом для изготовления преобразователя является пермендюр (К49Ф2). Он отличается сильно выраженным магнитострикционным эффектом, т.е. позволяет получать весьма значительные мощности при относительно небольших размерах вибратора. Однако, по сравнению с никелем, он обладает недостаточной механической прочностью и антикоррозионной стойкостью. Волноводные звенья, являясь составной частью механической колебательной системы, позволяют согласовывать сопротивления системы с нагрузкой, менять исходную амплитуду колебаний, концентрировать энергию ультразвука в технологической зоне и т.п. Практическое применение нашли следующие типы волноводов: ступенчатый, конический, экспоненциальный. Они разнородны по форме и трансформационным свойствам. Основными материалами для изготовления волноводов могут служить стали 40Х, 45, 30ХГСА и др., которые обладают достаточной упругостью, хорошо паяются твердыми припоями, обладают минимальными потерями и т.п. В последнее время успешно начали применяться титановые сплавы.

Конечным элементом акустической системы является излучатель ультразвука (УЗ). Это важнейший элемент подачи энергии в зону обработки металла. Его форма и материал предопределяют эффект финишной обработки поверхности металла. Одна из наиболее эффективных форм излучателя УЗ имеет вид "усеченной бочки". Варианты конструкций излучателей могут быть самыми разнообразными в зависимости от его назначения. Например, для обработки галтелей могут быть использованы "рога". Излучатели могут профилироваться для обработки пазов, канавок, отверстий и т.п. Известен вариант конструктивной формы излучателя со сквозной шпилькой, которая может вворачиваться до необходимого уровня относительно боковых излучателей. При изготовлении излучателей должны соблюдаться акустические нормы – резонанс, энергетика процесса, тщательное сопряжение плоскостей и т.п. Большое значение имеет материал излучателя УЗ, т.е. его контактного пятна с поверхностью детали. Технология УФО в подавляющем большинстве случаев не требует применения алмазов, но общим требованием является термодинамическая устойчивость излучателя относительно свойств обрабатываемых металлов, так как любое "помутнение" поверхности излучателя УЗ мгновенно может привести к снижению качества финишной обработки – снижению класса шероховатости поверхности.

Излучатель ультразвука поджимается с определенным давлением к поверхности детали. Вступая во взаимодействие с обрабатываемой деталью, ультразвук пластически деформирует ее поверхность, сглаживает вершины микронеровностей и наноструктурирует поверхностный слой. Этим уникальным методом обрабатывается большинство известных марок стали, алюминий, медь и их сплавы, латунь, бронза, другие цветные металлы и сплавы. УФО позволяет обрабатывать различные конструктивные формы поверхностей (цилиндрические наружные и внутренние, торцовые, конические, шаровые), выступы и радиусные канавки.

Использование технологии УФО исключает ручной труд, необходимость применения абразивных материалов; упрощает технологический процесс и исключает применение некоторых типов станков (например, шлифовальных); уменьшает объемы внутрицеховой транспортировки деталей; экономит производственные площади, электроэнергию, трудозатраты; снижает необходимые припуски размеров в технологических операциях и открывает новые перспективы в использовании покрытий поверхностей различного функционального назначения и т.д.

При обработке поверхности металлов остаточные напряжения становятся сжимающими. Все надрезы, образованные резцом или абразивом, как дефект поверхностной структуры, подвергаются смятию. Микротвердость поверхности металла повышается при обработке структур, например, алюминия более чем на 100%; стали до закалки – на 15...30%, после закалки на 5...10%; повышается усталостная прочность детали [8]. С увеличением поверхностной твердости (например, стали) перепад изменения между исходным и конечным значениями ∠*HRC* снижается. Производительность процесса УФО находится на уровне чистового точения металла. Выбор параметров обработки должен быть произведен с учетом мощности комплекта УФО и особенностей акустических систем. Причем надо иметь в виду, что существуют мнения исследователей, согласно которым при повышении амплитуды смещения излучателя ультразвука возникают трудности с получением высокого класса шероховатости. И, наоборот, при снижении ее до 0.1...5 мкм можно рассчитывать на более высокий класс шероховатости. И, в то же время, если при выборе оптимальных режимов финишной обработки металлов величина амплитуды смещения может быть отнесена к разряду "некритичных", то выбор контактного давления F должен быть проведен весьма тщательно. Мощность излучателя УЗ при этом в значительной степени предопределяет возникающие напряжения в поверхностном слое, температуру и структурные изменения в поверхностном слое металла. Для повышения твердости поверхностного слоя нужна, как правило, большая мощность колебательной системы и более значительное время обработки. Внешний вид комплекта УФО на токарном станке показан на рис. 6.8. Головка акустическая ГА размещена в резцедержателе, а источник питания на подставке соединен с ГА шлангом.



Рис. 6.8. Схема размещения комплекта УФО на токарном станке (a) и внешний вид оборудования УФО (б).

Мощность, кВт – 0.4...0.6; напряжение, В – 220; масса источника питания, кг – 2.5; акустической головки, кг – 4...6.

1-акустическая головка; 2- присоединительный кабель; 3- источник питания

Итак, основные конструктивно-технологические особенности ультразвуковой финишной обработки металлов следующие:

- 1. При воздействии ультразвука происходит пластическая деформация микронеровностей поверхности в пределах изменения *R_a* от 6.3 до 0.025 мкм.
- 2. Возрастает твердость поверхностного слоя на 10...150%, что зависит от ее исходного значения.
- 3. Повышается усталостная прочность на 10...200%.
- 4. Увеличивается опорная поверхность до 80...90%.
- 5. Остаточные напряжения трансформируются в сжимающие.
- Структура поверхностного слоя металла изменяется на глубине до 15...20 мкм от поверхности обработки металла; возникают слои наноструктур с размером зерна 5...10 нм.
- 7. Основные технологические параметры режима передачи энергии УЗ некритичны.
- 8. Исходная энергетика процесса незначительная и находится на уровне 0.63 кВт.
- Практическая реализация оборудования и технологии УФО, например, на универсальных токарных, фрезерных, строгальных, шлифовальных и др. станках переводит их в режим многооперационных;
- УФО производит обработку деталей, не снимая с центров за одну установку, что позволяет совместить чистовое точение детали резцом в заданный размер и финишную обработку поверхности.

- 11. Исключительно универсальные возможности УФО: обрабатывать конструкционные, инструментальные, нержавеющие стали, чугуны, цветные металлы, титановые сплавы и т.п.
- Возможность использования техники УФО для обработки деталей широкой номенклатуры: штоков цилиндров гидро- и пневмоцилиндров, деталей арматуры трубопроводов, фланцев, муфт, дисков разных размеров и назначений, деталей двигателей, трансмиссий, станков, редукторов, компрессоров, шаровых кранов и т.п. механизмов.

Анализ примеров промышленного освоения технологических процессов показывает исключительно широкие потенциальные возможности УФО. Так, на арзамасском заводе ОАО "Коммаш" обработку коленчатых валов трехплунжерных насосов высокого давления стали производить посредством технологии УФО. Результат получен следующий: во-первых, технология УФО позволила исключить производственные расходы по закалке шеек ТВЧ; во-вторых, токарный станок позволил "уложиться" в допуски, был исключен процесс шлифовки; в-третьих, качество поверхности шеек коленчатых валов и, соответственно, усталостная долговечность вала существенно повысились. Появление сетки микротрещин, как очага, снижающего усталостную прочность, было исключено в результате ультразвукового наноструктурирования поверхности.

Одним из путей повышения срока службы пар трения является повышение твердости поверхностной структуры. Как правило, на производстве проводят закалку детали и последующее ее шлифование. Но шлифование разупрочняет поверхностный слой, при этом, остаточные напряжения становятся растягивающими. Так, после объемной закалки исходная твердость инструментальной стали была на уровне *HRC*~56 ед. После шлифования получили значения: *HRC*~51 ед. После УФО твердость повысилась до *HRC*~63 ед.

Для получения более высоких качественных показателей поверхностной структуры металлов используется электроискровое легирование. В поверхностных слоях формируются карбиды вольфрама. При этом происходит упрочнение поверхностного слоя металла. Установлено, что при совмещении электроискрового легирования с УФО эффект воздействия усиливается. Основные результаты использования этих технологий на примере пар трения ОАО "Калужского турбинного завода" следующие: испытания на интенсивность изнашивания проводились в эксплуатационном режиме; скорость вращения детали 3200 об/мин; рабочее давление 5 кГ/см²; смазка водой. Максимальное давление составляло 28 кГ/см². В результате обработки коэффициент трения снизился до 0.05. После окончания приработочного режима – износостойкость пары трения оказалось в 10 раз выше, чем располагал Калужский завод ранее.

Установлено, что в течение длительного периода эксплуатации с 2001 г. по настоящее время упрочненные комбинированным методом узлы регулирования

и защиты ТГУ "Камчатка-25" не имели отказа и обеспечивали стабильную работу агрегатов. Ранее они были вынуждены ее останавливать ежеквартально. Производственные испытания показывают, что износостойкость пуансонов после комбинированной обработки с УФО увеличивается в 3...4 раза. Коэффициент трения снижается, как правило, в 1.5...2 раза. При УФО инструментальных сталей, например, 4X5МФ1С твердость возрастает до 64...68 *HRC*, а в ряде случаев до 70 ед. Усталостная прочность на базе $10^6...10^7$ циклов возрастает в 2 раза с 650 до 1300 МПа. Такое резкое изменение физико-механических свойств обусловлено тем, что после УФО в приповерхностных слоях материала образуется нанокристаллическая структура с размером зерен 5...10 нм (см. главу 5).

Очень важно, что комплект УФО можно с успехом использовать для снятия остаточных напряжений, особенно, в сварных соединениях высокопрочных сталей. Например, если после точения или шлифовки детали из конструкционной стали 30ХГСН2А остаточные напряжения были растягивающими на уровне 290 МПа, то после обработки УФО они становятся сжимающими и составляют – 530 МПа. Таковы результаты многочисленных измерений, проведенных в ИФПМ СО РАН, Санкт-Петербургском государственном политехническом университете и ряде промышленных предприятий, в том числе и зарубежных.

В ИФПМ СО РАН для обработки наружных поверхностей разработан и поставляется комплект УФО-0.63-22 (мощность 0.63 кВт, частота 22 кГц). Комплект можно поставить на токарные станки практически любых размеров, которые имеют каретки с резцедержателем. Ультразвуковой излучатель не требует, как правило, какой-либо модификации при изменении длины и диаметра детали. Для обработки деталей в виде конусов, экспонент, шаровых поверхностей, торцовых поверхностей и т.п. целесообразно использовать УФО с ЧПУ. Для обработки внутренних поверхностей деталей разработаны специальные модификации комплектов УФО-0.63/22. Они отличаются друг от друга изменением конструктивной формы акустических головок. Это вызвано необходимостью решить проблему ввода УЗ в зону обработки металла при определенных соотношениях глубины и диаметра отверстия.

Комплект УФО может устанавливаться практически на любые типы строгальных станков, от малогабаритных поперечно-строгальных, до крупных продольно-строгальных с длиной стола 6 м. Необходимо отметить, что при этом обработка поверхности детали ультразвуком ведется и при холостом ходе стола. Комплекты УФО могут использоваться и на фрезерных станках. При этом можно рассматривать два варианта: акустическая головка закреплена неподвижно, а перемещение детали относительно излучателя ультразвука обеспечивается движением стола; второй вариант предусматривает вращение акустической головки относительно неподвижно закрепленной детали.

6.2. Вакуумные технологии нанесения наноструктурных покрытий

6.2.1. Вакуумные методы нанесения покрытий

Метод PVD или "физическое осаждение из паровой фазы" включает три основных способа нанесения покрытий: испарение, распыление и ионное осаждение. Первоначально это метод применялся лишь для нанесения чистых металлов путем переноса их паров в вакууме без какого-либо участия химических реакций. В настоящее время развитие данной технологии привело к исключительной гибкости процесса и обеспечило возможность нанесения широкой гаммы неорганических материалов: металлов, сплавов, различных их соединений и смесей. Источник паровой фазы (испаритель или распылитель) и подложка, на которую осаждается материал, располагаются в вакуумной камере. Возможные вариации рабочей атмосферы камеры, например присутствие нейтральных (аргон) или химически активных газов, методов получения напыляемого вещества в виде пара или плазмы, а также электрическое напряжение на подложке (потенциал смещения) приводят к большому разнообразию способов нанесения покрытий. Это, в свою очередь, определяет широкий спектр возможных свойств покрытий, их структуры и скорости осаждения.

Процесс осаждения покрытия протекает, как правило, в несколько стадий:

- Подготовка осаждаемого материала: а) переход от материала в конденсированном состоянии (в твердой или жидкой фазе) к материалу в паровой фазе; б) в случае осаждения соединения проведение реакции между компонентами, некоторые из которых могут быть введены в камеру в виде газа или паров.
- 2. Перенос паров от источника к подложке.
- 3. Конденсация паров (и газов) на подложке, приводящая к зарождению и росту покрытия.

Каждая из этих стадий в процессе нанесения покрытия методом *PVD* может контролироваться независимо от остальных, в чем заключается несомненное преимущество этого метода над методом химического осаждения из паровой фазы *CVD*. Как уже отмечалось выше, метод *PVD* обладает высокой гибкостью и с его помощью можно наносить любые металлы, сплавы и соединения. Во всех случаях можно контролировать чистоту, структуру и адгезию наносимого покрытия. В отношении основных модификаций метода можно отметить, что вакуумное испарение обеспечивает гораздо более высокую скорость процесса, чем вакуумное распыление, однако состав сплава и скорость осаждения легче контролировать при распылении. Для получения очень хорошей адгезии покрытия следует отдать предпочтение ионному осаждению или магнетронному и вакуумно-дуговому напылению, совмещенными с ионной бомбардировкой. Для нанесения покрытий на инструмент применяют методы *PVD* и *CVD*. Обычно пленки износостойких покрытий *TiC*, *TiN* и *Ti(C,N)*, нанесенные на ненагретые подложки методом *PVD*, имеют плохую морфологию и адгезию. Напуск в камеру небольшого количества молекулярного азота улучшает сцепление пленки с подложкой так же, как использование тонкого подслоя *Ti* или испарение в атмосфере $C_2H_4+N_2$ [36]. Метод PVD с успехом применяют для нанесения пленки *TiN* на инструмент из быстрорежущей стали при температурах ниже 500°C, тогда как для химического осаждения из газовой фазы требуется температура 1000°C. Температура 500°C гораздо ниже температуры отпуска быстрорежущих сталей, в то время как после нанесения покрытия методом *CVD* требуется дополнительная термообработка и существует опасность коробления изделия и потери адгезии пленки покрытия во время закалки.

Наиболее просто реализуется метод непрерывного *PVD* процесса, при котором обрабатываемые детали, например, резцы, загружаются для обработки в камеру и выгружаются из нее после нанесения покрытия через специальные вакуумные шлюзы. Однако при такой технологии материал покрытия осаждается и на внутренней поверхности всей вакуумной системы. Поэтому требуется периодическая чистка системы, а также возобновление источника материала покрытия.

Для улучшения адгезии и структуры покрытия и усиления его реакционной способности (в случае процесса реактивного осаждения, при химическом взаимодействии реагентов) может быть применена обработка подложки с помощью плазмы. Ион с энергией 100 эВ обладает кинетической энергией, эквивалентной температуре 10⁶⁰С, и при бомбардировке такими ионами напыляемых слоев образуются наноструктурные покрытия с необычными свойствами, например твердые и прозрачные углеродные покрытия с алмазоподобной структурой [37].

По сравнению с другими методами нанесения покрытий, такими, как электрохимическое осаждение, *CVD* и плазменное напыление, метод *PVD* обладает целым рядом преимуществ. Среди них, следует выделить:

- 1. Исключительное разнообразие составов осаждаемого материала. Может наноситься практически любой металл, сплав, тугоплавкое или интерметаллидное соединение, некоторые типы полимеров и их смеси.
- 2. Возможность изменения температуры подложки в широких пределах от отрицательных до очень высоких.
- 3. Возможность наносить покрытия, не искажающие формы детали, при высокой скорости осаждения.
- 4. Высокая чистота наносимого материала.
- 5. Высокая адгезия покрытия к подложке.
- Превосходное качество поверхности покрытия, сравнимое с качеством исходной поверхности подложки, что позволяет обходиться без окончательной поверхностной обработки деталей или инструментов после нанесения покрытий.

6.2.2. Вакуумное оборудование

Вакуумная камера. Представляет собой герметичный резервуар с дверью и разъемными фланцами обычно в форме цилиндра диаметром до 1000 мм и высотой 600...800 мм. К фланцам присоединяются напылительные устройства. В качестве вакуумного уплотнения фланцев и двери, особенно для высоковакуумных камер (<10⁻⁶ Па), применяются уплотняющие прокладки круглого сечения из вакуумной резины (материала Viton) или какого-либо мягкого металла. Следует предусмотреть возможность подогрева сообщающейся с атмосферой камеры до 50°C, чтобы предотвратить конденсацию водяных паров, вызывающую необходимость последующей длительной откачки. Кроме того, в конструкции стенок камеры должна быть предусмотрена водяная рубашка для принудительного охлаждения, поскольку внутри температура стенок может достигать 200...300°С. Использование облицовки внутренней поверхности камеры, служащей одновременно тепловым экраном, упрощает ее очистку. Для применения в промышленном производстве камера может обеспечиваться устройством для быстрой периодической загрузки и выгрузки подложек через высоковакуумные шлюзы без развакуумирования всей системы. Возможно создание целого комплекса специального оборудования для реализации либо полунепрерывного цикла, при котором происходит непрерывное нанесение покрытия из постоянно работающего источника на всю поверхность подложки, находящейся целиком в вакуумной камере, либо непрерывного метода, в котором полоса или лист подложки подаются в рабочую камеру и удаляются из нее через воздушные уплотнения и обработке подвергается в каждый момент времени лишь какая-нибудь часть всей подложки.

Система вакуумной откачки. Главная проблема здесь – газовыделение со стенок камеры, которое увеличивается из-за их нагрева тепловым излучением от испарителя и нагревателя подложек. Обычная система откачки состоит из двух ступеней, включающей: масляный диффузионный или безмасляный турбомолекулярный (криогенный) насос и механический форвакуумный насос (рис. 6.9). Диффузионный насос обычно отделяется от вакуумной камеры ловушкой, которая представляет собой систему охлаждаемых водой или жидким азотом отражательных перегородок, предотвращающих попадание паров масла в камеру. Для получения высокочистых покрытий необходим высокий вакуум (<10⁻⁶ Па), который может быть обеспечен с помощью ионных насосов. В последнее время камеры оснащаются в основном безмасляными турбомолекулярными или криогенными насосами, которые обеспечивают достаточную чистоту вакуума и высокую и одинаковую скорость откачки всех газов.

Измерение давления. Давление в форвакуумной линии измеряется манометрами Пирани или термопарными датчиками. В вакуумной камере давление измеряется ионизационными датчиками или емкостными манометрами, а парциальные давления остаточных или напускаемых газов определяют с помощью масс-спектрометра.



Рис. 6.9. Схема вакуумной системы для осаждения покрытий. 1 – вакууный затвор; 2 – водяная или азотная ловушка; 3 – клапан напуска воздуха; 4 – форвакуумный клапан; 5 – обратный вентиль; 6 – манометр Пирани или термопарный датчик

Держатель подложки. Вследствие того, что распространение испаренного в вакууме материала происходит по прямой только на открытые участки подложки, для получения однородного покрытия на деталях сложной формы требуются их сложные перемещения. Устройства для крепления подложек могут быть различными: от простых держателей до сложных вращающихся каруселей с планетарным устройством. В ряде случаев адгезия и структура покрытий могут быть улучшены путем нагрева подложки, который осуществляется тепловым излучением от инфракрасных ламп, или накаливаемых электрическим током спиралей, или сканирующим либо расфокусированным электронным пучком.

6.3. Нанесение наноструктурных покрытий методом магнетронного распыления

Распыление – это процесс передачи импульса, в котором быстрая заряженная частица, например ион Ar^+ , под действием электрического поля выбивает атом с поверхности отрицательно заряженной мишени. Эффективность процесса характеризуется выходом распыления – числом выбитых атомов на каждую падающую частицу (ион). Распыленным (выбитым) атомам передается порядка 1% энергии бомбардирующей частицы, тогда как около 75% энергии расходуется на нагрев мишени (катода). Выход распыления растет с увеличением массы и энергии падающих частиц, пока они не слишком глубоко проникают в бомбардируемый материал, а также возрастает примерно в два раза с увеличением угла падения до 70°, после чего вновь уменьшается. Вследствие ослабления связей на поверхности из-за прогрессирующего накопления повреждений с ростом дозы облучения наблюдается непропорционально быстрое увеличение выхода распыления с ростом дозы; вы-

ход распыления уменьшается с увеличением давления газа из-за обратного рассеяния. Слипание атомов на поверхности материалов, имеющих низкий выход распыления, может приводить к появлению поверхностных конусов.

При распылении подложка помещается вблизи катода, чтобы распыленные атомы осаждались на нее. Обычно в покрытиях, полученных распылением, существуют сжимающие напряжения, тогда как в осажденных методом испарения пленках действуют растягивающие напряжения, по величине часто близкие к пределу текучести, о чем свидетельствуют данные рентгеновского анализа кристаллической решетки. Внутренние напряжения в распыленных никелевых пленках являются сжимающими при низких углах распыления и переходят в растягивающие при увеличении угла, достигая максимума при угле 45°. Увеличение давления газа в камере может снизить напряжения в пленках, так как оно способствует их кристаллизации. Снижение напряжения в пленках, точки зрения адгезии пленок, однако, с другой стороны, сжимающие напряжения препятствуют распространению трещин.

Для получения воспроизводимых по качеству покрытий методом распыления и другими методами с использованием процесса *PVD* необходимо контролировать многие параметры, такие как геометрия системы, начальный вакуум, расстояние между источником паров и подложкой, предварительная подготовка системы и материалов, чистота газа, давление газа и скорость натекания, электрическое напряжение и ток, температура и потенциал смещения на подложке, время, чистота системы, скорость осаждения [38,39]. Существует целая группа методов распыления, таких как планарное диодное и триодное распыление, высокочастотное и ионное распыление, применяемые для осаждения различных покрытий. Однако наиболее универсальным и широко применяемым в настоящее время для нанесения наноструктурных покрытий является магнетронный метод, который далее рассмотрим более подробно.

На рис. 6.10 показан внешний вид установки магнетронного распыления типа "КВАНТ", включающей две магнетронные распылительные системы и вакуумно-дуговой источник металлических ионов [40], а на рис. 6.11 схема осаждения многослойного нанокомпозитного покрытия с помощью этой установки.



Рис. 6.10. Общий вид установки магнетронного распыления





Установка состоит из следующих основных частей:

1) Вакуумная водоохлаждаемая камера с дверцей и четырьмя фланцами с диаметром проходного отверстия 240 мм, оси трех из которых расположены в горизонтальной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 6.12). На них смонтированы магнетроны и источник ионов, четвертый – на верхней стенке камеры. К нему крепится нагреватель образцов, газоподводящие каналы и ввод системы измерения температуры. Камера оснащена системой предварительного прогрева для обезгаживания стенок в процессе откачки и планетарным механизмом вращения образцов со скоростью в пределах 0.5...12 об/мин.



Рис. 6.12. Схема магнетронной распылительной системы с плоской мишенью: 1 – магнитная система; 2 – катод – мишень; 3 – силовая линия магнитного поля; 4 – зона наибольшей эрозии поверхности катода; 5 – траектория движения электрона

2) Два магнетронных распылительных устройства имеют мишени диаметром 120 мм из разных материалов, выбираемые в зависимости от требуемого химического состава покрытия. Принцип действия магнетронного распылительного устройства показан на рис. 6.11 [10-12]. Основными элементами устройства

являются катод – мишень, анод и магнитная система. Силовые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется конфигурацией и величиной магнитного поля.

При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (положительный или нулевой потенциал) возникает неоднородное электрическое поле, и возбуждается аномальный тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля у распыляемой поверхности мишени позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени. Эмитированные с катода под действием бомбардировки ионов рабочего газа и ускоренные в электрическом поле ионов рабочего газа электроны захватываются магнитным полем. Под действием его они совершают сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям у поверхности мишени. Электроны оказываются как бы в ловушке, создаваемой с одной стороны магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой стороны – поверхностью мишени, отталкивающей электроны. Электроны циркулируют в этой ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон потеряет полученную от электрического поля энергию. Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем он попадает на анод, используется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов рабочего газа у поверхности катода. Что, в свою очередь, обусловливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки поверхности мишени и значительный рост скорости ее распыления, а, следовательно, и скорости осаждения покрытия.

3) Вакуумно-дуговой источник металлических ионов с энергией до 1500 эВ и степенью ионизации вплоть до 80%, получаемых за счет автоматического поддержания горения дугового разряда на циркониевом или медном катоде.

4) Резистивный цилиндрический молибденовый нагреватель, расположенный вдоль вертикальной оси вакуумной камеры, и система измерения температуры образцов.

5) Система подачи в вакуумную камеру и распределения рабочей газовой смеси аргона с азотом или аргона с кислородом с возможностью регулирования скорости натекания реактивных газов в пределах от 0.1 дм^3 /сек до 10 дм^3 /сек с точностью $\pm 15\%$ от установленного значения и автоматического поддержания заданного общего давления смеси газов в камере за счет регулирования потока инертного газа электронным устройством, включенным в систему обратной связи вакууметра.

6) Система водоохлаждения, состоящая из водоохладительной панели и трубопроводов. Все водоохлаждаемые узлы установки питаются от магистрали, давление воды в которой должно быть 0.2...0.3 МПа. В водораспределительной панели установлены воронка для визуального контроля потока воды, а также датчик сигнализаторов уровня, который при прекращении подачи воды включает звуковую и световую сигнализации. Расход воды регулируется вентилями, установленными на коллекторе.

7) Вакуумные откачные средства, включающие низковакуумную и высоковакуумную ступени. Они обеспечивают создание в рабочей камере необходимого рабочего давления, и состоят из форвакуумного агрегата, состоящего из пластинчато-роторного насоса типа НВПР-16 и насоса Рутса ДВН-50, турбомолекулярного насоса ВМН-150М, клапанов вакуумных с электромеханическим приводом КВМ–63, затвора вакуумного с электромеханическим приводом 23ВЭ–250, клапанов с электромагнитным приводом КМУ–25, преобразователей манометрических термопарных и ионизационных, подсоединенных к вакуумметру ВИТ–3.

8) Основание, предназначенное для монтажа камеры, вакуумной системы и системы водоохлаждения. В тумбе основания расположен механизм вращения. Электродвигатель установлен на плите, которая крепится к тумбе основания. Механизм вращения имеет электромеханический привод, состоящий из электродвигателя постоянного тока и редуктора, соединенных клиноременной передачей. Электродвигатель позволяет изменять число оборотов и направление вращения. Вращение на вал от редуктора передается через шлицевое соединение. Вал выполнен токопроводящим. Подвод осуществляется через электроконтактные щетки. Вал с подшипниками устанавливается в корпус, который крепится через электроизоляционный материал ко дну рабочей камеры с наружной стороны. С внутренней стороны рабочей камеры на вращающемся валу крепится предметный стол с планетарным механизмом вращения, на который устанавливаются напыляемые образцы. Стол имеет 12 гнезд, в каждое гнездо устанавливается по одному образцу или кассете с образцами. Вращение вала с закрепленным на нем столом обеспечивает вращение каждого образца или кассеты вокруг своей оси и вращение вокруг оси стола. Если планетарная шестерня стола не установлена, то образцы имеют вращение только вокруг оси стола. В центре стола размещено гнездо для установки образца или кассеты в центре камеры. Камера установлена на тумбе и закреплена болтами.

9) Вакуумная система, панель водоохлаждения расположены на площадке основания. В площадке под съемным листом размещены провода цепей управления и силовые цепи.

10) Электрическая часть, включающая высоковольтный источник подачи потенциала смещения на предметный стол до 1500 В, импульсный источник пи-

тания магнетронного распылительного устройства мощностью до 5 кВт, работающий с частотой повторения импульсов разрядного тока вплоть до 50 кГц, источник питания магнетронного распылительного устройства на постоянном токе мощностью до 6 кВт, обеспечивающий величину разрядного тока от 1 А до 10 А, оснащенного для работы в среде реактивного газа системой защиты от микродуг с длительностью срабатывания защиты не более 10 мкс при резком повышении величины рабочего тока на 50% от номинального, силовые блоки питания дуговым разрядом, приборы измерения вакуума, температуры. Электроснабжение производится от трехфазной цепи напряжением 380 В, цепи управления питаются напряжением 220 В с частотой 50 Гц.

Перед откачкой вакуумная камера прогревается до температуры 60...70°С. Прогрев предотвращает конденсацию паров воды на поверхности стенок камеры, а также для обезгаживания в процессе откачки.

Процесс нанесения нанокомпозитного покрытия на режущий инструмент Процесс нанесения двухслойного износостойкого нанокомпозитного покрытия на режущий инструмент [41-43] обычно выполняется в три этапа:

1. Производится ионная бомбардировка поверхностного слоя образца с целью его наноструктурирования перед нанесением покрытия. При этом контролируемыми параметрами являются напряжение смещения U_s , подаваемое на предметный стол с изделиями, ток дугового разряда I_a на катоде, расстояние между катодом и бомбардируемой поверхностью образца D_a , время обработки t_a .

2. Наносится первый слой покрытия (подслой для обеспечения адгезии) на основе, например, Ті. Для этого выполняется нагрев образца с помощью молибденового нагревателя до требуемой температуры. Время нагрева образца зависит от габаритов и массы нагреваемого образца и технологической оснастки-основания, на котором они закрепляются. Устанавливается необходимое давление рабочего (аргон) газа в камере с помощью автоматической системы газонапуска. После установления стабильного значения давления рабочего газа в камере производится прожиг магнетрона с титановой мишенью (удаление с поверхности мишени окисных пленок, различных загрязнений) до выхода магнетрона на режим стабильной работы. Прожиг магнетрона производится при опущенной заслонке, отделяющей пространство магнетрона от подложек и экранирующего подложки от потока распыленного вещества. Подается напряжение смещения U_s в пределах 0...100 В на предметный стол, приводится во вращение вал стола, если это необходимо, поднимается заслонка и производится напыление слоя покрытия. Время напыления зависит от толщины слоя покрытия, который необходимо получить, и определяется режимами работы магнетрона, давлениями газов и дистанцией напыления. После напыления опускается заслонка, отделяющая магнетрон от подложки, отключается питание магнетрона и подача газа. Снимается напряжение смещения с предметного стола.

3. Наносится второй основной слой нанокомпозитного покрытия на основе TiAlN (TiSiN, TiCrN, CrAlN, TiAlSiN или др.) с помощью одновременной работы двух магнетронов. Для этого выполняется нагрев образца с помощью танталового нагревателя до требуемой температуры. Устанавливается необходимое давление реактивного (азот) и рабочего (аргон) газов в камере с помощью ручной и автоматической систем газонапуска, соответственно. После установления стабильного значения давления рабочей газовой смеси в камере производится прожиг обоих магнетронов при опущенных заслонках до выхода обоих магнетронов на режим стабильной работы. Подается напряжение смещения U_s на предметный стол, поднимаются заслонки, и производится напыление основного нанокомпозитного слоя покрытия. Время напыления, определяемое режимами работы магнетронов, давлениями газов, дистанцией напыления и объемом загружаемых изделий, обычно составляет от 0.5 до 1.5 часов при напылении слоев толщиной от 3 до 6 мкм. После напыления опускаются заслонки, отделяющие магнетроны от пространства с подложками, отключается питание магнетронов, и подача газовой смеси. Снимается напряжение смещения с предметного стола и делается выдержка подложек в вакуумной камере с целью остывания до температуры не более 100°С. Затем производится напуск воздуха в камеру и выгрузка изделий с покрытиями.

Процесс нанесения теплозащитного нанокомпозитного покрытия на конструкционные материалы

Рассмотрим для примера процесс нанесения трехслойного теплозащитного нанокомпозитного покрытия на детали авиационной техники, который в общем случае выполняется в четыре этапа [44,45]:

• Первая обработка поверхностного слоя подложки проводится для модифицирования его структурно-фазового и напряженного состояния перед нанесением первого слоя покрытия. Обычно она выполняется с помощью вакуумно-дугового источника непрерывных пучков металлических ионов. При этом контролируемыми параметрами являются напряжение смещения U_s , подаваемое на предметный стол с образцами, ток дугового разряда I_a на катоде, расстояние между катодом и бомбардируемой поверхностью образца D_a , время обработки t_a . Однако возможно применение для наноструктурирования поверхности подложки высокоэнергетических импульсных пучков ионных комплексов боридов металлов с энергией до 100 кэВ и ультразвуковой ударной обработки с определенной частотой и амплитудой колебаний бойков инструмента и статической силой прижима инструмента к поверхности образца. По-

следующие обработки поверхности свеженанесенных слоев покрытия проводятся в едином вакуумном цикле в процессе нанесения покрытия и выполняются с помощью вакуумно-дугового ионного источника непрерывных пучков металлических ионов или импульсного источника высокоэнергетических пучков ионных комплексов боридов металлов для придания градиентных или барьерных свойств этим слоям.

• Первый слой покрытия выполняется на основе металла (обычно титана, циркония или их сплавов), обладающего лучшим комплексом механических свойств, чем медь, и промежуточным значением коэффициента термического расширения между медью и покрытием. Это делается для того, чтобы, во-первых, усилить несущую способность покрытия, и, во-вторых, обеспечить релаксацию термических напряжений в многослойной системе "покрытие – подложка". Этот слой покрытия наносится с помощью магнетрона, работающего в атмосфере инертного газа, или с помощью вакуумно-дугового источника металлических ионов, который переводится в режим работы дугового испарителя. Для этого в конце процесса ионной бомбардировки подложки напряжение смещения U_s, подаваемое на образец, снижается, а ток дугового разряда, наоборот, увеличивается. Время напыления зависит от толщины слоя покрытия, который необходимо получить, и определяется режимом работы источника и дистанцией напыления.

Второй слой покрытия на основе SiAlN (SiAlON) наносится с целью • усиления релаксационной способности системы, а также как барьерный, предотвращающий окисление и горячую коррозию металла. Для этого выполняется нагрев образца с помощью танталового нагревателя до требуемой температуры. Время нагрева образца зависит от габаритов и массы нагреваемых подложек и технологической оснастки-основания, на которой они закрепляются. Устанавливается необходимое давление реактивного (азот) и рабочего (аргон) газов в камере с помощью ручной и автоматической систем газонапуска, соответственно. После установления стабильного значения давления рабочей газовой смеси в камере производится прожиг магнетрона с кремнийалюминиевой мишенью (удаление с поверхности мишени окисных пленок, различных загрязнений) до выхода магнетрона на режим стабильной работы. Прожиг магнетрона производится при опущенной заслонке, отделяющей пространство магнетрона от образца и экранирующего подложки от потока распыленного вещества. Подается напряжение смещения U_s на предметный стол, приводится во вращение вал стола, поднимается заслонка и производится напыление слоя SiAlN (SiAlON) покрытия. Время напыления зависит от толщины слоя покрытия, который необходимо получить, и определяется режимами работы магнетрона, давлениями газов и дистанцией напыления. После напыления опускается заслонка, отделяющая магнетрон от подложек, отключается

питание магнетрона, и подача газовой смеси. Снимается напряжение смещения с предметного стола. Производится промежуточная откачка использованной азото-аргонной газовой смеси из камеры до давления 1×10⁻³ Па.

• Третий верхний слой покрытия на основе ZrYO (ZrAlO, ZrMgAlO), имеющий наименьшую теплопроводность и наибольшую окислительную стойкость, наносится для выполнения покрытием основной теплозащитной функции. Для этого выполняется нагрев подложек до более высокой температуры. Устанавливается необходимое давление реактивного (кислород) и рабочего (аргон) газов в камере с помощью систем газонапуска и после прожига магнетрона (магнетронов) в условиях приложенного напряжения смещения U_s производится напыление основного нанокомпозитного слоя покрытия. Время напыления, определяемое режимами работы магнетрона (магнетронов), давлениями газов и дистанцией напыления, обычно составляет от 3 до 10 часов при напылении слоев покрытия толщиной до 50 мкм.

Суть комбинированного метода нанесения многослойного покрытия состоит в том, чтобы как перед осаждением первого слоя, так и любого из последующих слоев многослойного покрытия, поверхность подложки или вновь образованного слоя обрабатывать определенным потоком высокоэнергетических ионов. При этом на интерфейсе при сопряжении слоев создавать контролируемое структурно-фазовое состояние и распределение внутренних упругих напряжений, для того, чтобы синтез следующего слоя покрытия происходил не случайным образом, а в определенном нужном направлении. Таким образом, получаем многослойную систему, функционирующую в дальнейшем в процессе эксплуатации как единый механизм, а не как набор отдельных не связанных друг с другом слоев.

6.4. Вакуумно-дуговое напыление наноструктурных покрытий с ионной бомбардировкой

В России наибольшее развитие получила технология нанесения покрытий из плазмы электродугового разряда с холодным катодом, так называемый метод КИБ – конденсация вещества в вакууме с ионной бомбардировкой. Метод КИБ (рис.6.13) основан на том, что плазменный поток металла, образующийся с помощью вакуумной дуги с холодным катодом, ускоряется путем приложения отрицательного потенциала к детали (подложке), закрепленной на предметном столе, с последующей конденсацией на ней ионов и нейтральных атомов при одновременном прохождении плазмохимической реакции их с реактивным газом. Подавая в вакуумную камеру газ-реагент во время электродугового распыления тугоплавкого металла, можно получать покрытия на основе нитридов, карбидов и других соединений металлов IV-VI групп Периодической системы элементов. Важной особенностью данного метода является возможность проведения эффективной очистки поверхности инструмента в тлеющем газовом разряде, а также путем интенсивной бомбардировки ее ускоренными ионами распыляемого металла, что создает условия для высокой адгезии покрытия к подложке.



Рис. 6.13. Схема нанесения покрытий из плазмы электродугового разряда с холодным катодом (метод КИБ):

 корпус вакуумной камеры (анод);
обрабатываемые детали;
напыляемый материал (катод);
электромеханический поджиг дуги;
трубопровод к вакуумным насосам;
подача реакционного газа; 7 - источник питания для подачи отрицательного потенциала на подложку; 8 - источник питания дуги; 9 - электромагнит

При высоком потенциале подложки (1000 В и выше) ускоренные ионы не только полностью распыляют осаждаемый металл, но и частично распыляют поверхностный слой подложки. Так осуществляется ионное травление подложки, обеспечивающее предварительное наноструктурирование поверхности. Одновременно ускоренные ионы внедряются в подложку и диффундируют в приповерхностный слой. Глубина проникновения ионов в этом случае оказывается достаточной для обеспечения надежной адгезии покрытия.

Основным узлом вакуумно-плазменной установки является электродуговой испаритель. В электродуговом испарителе испарение металла происходит с поверхности катода благодаря высокой концентрации энергии в катодном пятне электрической дуги [46]. Для нормальной работы испарителя необходимо ограничить область перемещения катодного пятна по поверхности катода. В современных конструкциях для удержания катодного пятна в разрешенной зоне (торцевой поверхности катода) применяется магнитное поле.

Известно [47], что катодное пятно электрической дуги при наличии внешнего магнитного поля смещается в направлении наклона магнитных силовых линий к поверхности катода. Если форма катода и ориентация внешнего магнитного поля таковы, что силовые линии поля наклонены к нерабочей (боковой) поверхности катода под углом α , то катодное пятно не выходит за пределы рабочей поверхности (торца) катода. Рабочая поверхность катода в процессе работы принимает форму, при которой силовые линии поля перпендикулярны к ней.

На рис. 6.14 представлена схема электродугового испарителя металла с магнитным удержанием катодного пятна. Катод 6 испарителя имеет форму усеченного конуса. Силовые линии внешнего магнитного поля 5, создаваемого соленоидом 1, наклонены к нерабочей (боковой) поверхности 3 конического катода. Индукция магнитного поля в центре соленоида – 0.20 Т. Испаритель питается постоянным током. Напряжение холостого хода источника питания испарителя 40...60 В. Ток дуги регулируется изменением величины балластного сопротивления R_1 , включенного последовательно с испарителем. Зажигание дуги производится кратковременным касанием поверхности катода поджигающим электродом 7, связанным с анодом через ограничивающий ток резистора R_2 .



Рис. 6.14. Схема электродугового испарителя металлов с магнитным удержанием катодного пятна. 1 - соленоид; 2 - вакуумная камера-анод; 3 -нерабочая поверхность катода; 4 - рабочая поверхность катода; 5 - магнитные силовые линии; 6 - конический катод; 7 - поджигающий электрод; 8 - электромагнит поджигающего устройства; 9 - экран; R_1 - балластное сопротивление; R_2 – сопротивление, ограничивающее ток поджига; КУ - кнопка управления поджигающим устройством

Дальнейшее существенное расширение технологических возможностей электродуговых источников плазмы связано с дополнительным наложением на плазменный поток электромагнитного поля. Наличие в реакционном объеме магнитного поля обеспечивает замагничивание электронной компоненты и приводит к интенсификации процессов синтеза сложных соединений, а также позволяет осуществить транспортировку, отклонение и фокусировку потоков плазменных струй.

В настоящее время наибольшее распространение получили различные конструкции коаксиальных испарителей с магнитным удержанием катодного пятна и магнитной фокусировкой плазменного потока.

Принципиальная схема такой конструкции приведена на рис. 6.15, где испаритель состоит из водоохлаждаемого корпуса 1, изготовленного из нержавеющей стали, фокусирующего соленоида 2, стабилизирующего соленоида 3, узла поджига дуги 4, катода 5 и катододержателя 6. Катод в виде усеченного конуса находится в области однородного магнитного поля стабилизирующего соленоида. Силовые линии магнитного поля составляют острый угол (8°) с боковой поверхностью катода. Вследствие этого катодные пятна смещаются с боковой поверхность катода на торцевую (рабочую) поверхность катода и равномерно распределяются по ней. Поджиг дуги в испарителе осуществляется путем пробоя по изолятору между поджигающим электродом и катодом. Возникшие при пробое катодные пятна смещаются под воздействием магнитного поля на рабочую поверхность катода. Фокусирующий соленоид 2 служит для фокусировки потока плазмы, движущегося от катода.



Рис. 6.15. Испаритель с магнитным удержанием катодного пятна и магнитной фокусировкой плазменного потока: 1 – корпус; 2 - фокусирующий соленоид; 3 - стабилизирующий соленоид; 4 - узел поджига дуги; 5 - катод; 6 - катододержатель

Таким образом, рассмотрение конструкций и принципов работы современных электродуговых испарителей показывает, что они представляют собой двухступенчатые системы, в которых генерация рабочего вещества и его предионизация осуществляются катодным пятном вакуумной дуги в первой ступени (на поверхности катода), а доионизация и ускорение ионов, а также активация реактивного газа, позволяющая интенсифицировать процесс синтеза сложных соединений, происходить на второй ступени (в объеме рабочей камеры установки).

При работе испарителя температура в катодном пятне превышает 50000°С. При таких температурах интенсивно испаряются самые тугоплавкие материалы, в том числе вольфрам и графит. Катодные пятна являются источниками высокоскоростных плазменных струй. Степень ионизации металлической плазмы 30...90%. Сфокусированная и направленная в сторону обрабатываемых изделий плазма ускоряется дополнительно высоким отрицательным потенциалом смещения U_s , прикладываемым к подложке. На этапе предварительной обработки изделий на них подается высокий потенциал смещения U_s =-500...-1500 B, и на испарителе устанавливается небольшой ток дуги в пределах 40...80 A. В этом режиме производится бомбардировка поверхности подложки металлическими ионами высокой энергии $E \ge 1$ кэВ при остаточном давлении в камере $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Па. При этом происходит интенсивное распыление и разогрев поверхностного слоя подложки, и формирование в нем наноструктуры.

При переходе в режим осаждения покрытия величину потенциала смещения на подложке снижают до U_s =-50...150 В. При такой величине ускоряющего потенциала ионы осаждаются на поверхность изделия, обеспечивая высокие силы связи с материалом подложки. Если в камеру установки подавать реакционный газ (например, азот), то в результате взаимодействия молекул газа с ионами материала катода произойдет плазмохимическая реакция с образованием необходимого для покрытия соединения.

Температура поверхности подложки существенно влияет на степень наноструктурирования поверхностного слоя и, соответственно, на величину адгезии и структуру покрытия. Для ряда деталей уровень температуры нагрева ограничен и связан с явлениями термического разупрочнения. В частности, для быстрорежущего инструмента оптимальные тепловые условия при вакуумноплазменном нанесении покрытия должны находиться в узком температурном интервале 450...530°С. Осуществлять технологический процесс вакуумнодугового напыления в этих условиях достаточно трудно. В первую очередь это связано с большим разнообразием типов и размеров деталей, на которые наносится покрытие. При одинаковых условиях работы плазменного источника температура деталей (инструментов), разных по форме и массе, будет различной. При этом для поддержания оптимальных температурных условий необходимо значительно изменять электрические режимы технологического процесса КИБ, что, в свою очередь, оказывает влияние на структуру и качество наносимых покрытий. Таким образом, перед технологами постоянно стоит задача оптимизации технологического процесса КИБ практически для каждого вида деталей, а также объема их загрузки в вакуумную камеру. В настоящее время среди достаточно широкого класса средств и методов измерения температуры не существует до сих пор способа надежного измерения температуры на кромках и остриях деталей, находящихся в плазме вакуумного разряда. К сожалению, это обстоятельство является недостатком вакуумно-дуговых методов нанесения покрытий.

По принципу электродугового испарения материалов в вакууме разработан целый модельный ряд установок, широко применяемых в промышленности для нанесения покрытий различного функционального назначения, в т.ч. для нане-

сения нанокомпозитных покрытий. Их основные характеристики приведены в табл. 6.5. Основные отличия установок заключаются в скорости испарения материала катода, в количестве, форме и размерах вакуумных камер, в количестве и расположении электродуговых испарителей внутри камеры. На некоторые установки могут дополнительно устанавливаться устройства косвенного нагрева подложек, а также устройства ассистирующей ионно-пучковой, плазменной или электронно-лучевой обработок. Так, например, наиболее распространенная в машиностроении установка серии ННВ-6.6И (рис. 6.16) имеет три испарителя с магнитной фокусировкой плазменного потока и плавным регулированием напряжения высоковольтного источника питания, имеющего устройство подавления паразитных микродуг. Она позволяет выбрать режим, обеспечивающий формирование как нанокомпозитных, так и нанослоистых покрытий с предварительным наноструктурированием поверхностного слоя подложек. Этому также способствует наличие плавного регулирования скоростей вращения предметного стола на 12 или 24 позиции с планетарным механизмом, а также повышенная мощность двигателя поворотного стола. Недостатком этих установок является наличие в покрытиях дефектов в виде микроскопических капель и пор, существенно ухудшающих характеристики покрытий. Подобного типа малогабаритная установка "МИКРА" (рис. 6.17), но оснащенная дополнительным плазменным источником на основе накаливаемого катода "ПИНК", а также установка средних габаритов УВН-0.5Д2И, оснащенная газовым ионным источником "ДИО-НИС", позволяют наносить вакуумно-дуговые покрытия более высокого качества. В наибольшей степени эти недостатки устранены в установках "БУЛАТ" и "ДУЭТ" (рис. 6.18) с сепарацией микрокапельной фракции. Выбор модели установки зависит от ее назначения и технологических возможностей. В основном это определяется размерами камеры, числом испарителей и дополнительно комплектуемыми устройствами. В качестве материала катодов в электродуговых



Рис. 6.16. Установка вакуумнодугового напыления "ННВ-6.6И1"

испарителях могут быть использованы титан, молибден, цирконий, хром, гафний, ниобий и другие металлы и сплавы, а также могут применяться мозаичные и композиционные катоды. При применении в качестве реакционного газа азота образуется покрытие из нитридов указанных металлов.



Рис. 6.17. Установки вакуумно-дугового напыления "МИКРА" (a) и УВН-0.5Д2И (б)



Рис. 6.18. Установки вакуумно-дугового напыления "БУЛАТ" (а) и "ДУЭТ" (б)

6.5. Композиционные катоды и мишени для нанесения наноструктурных покрытий и поверхностного наноструктурирования

Получение нанокомпозитных покрытий с помощью магнетронного напыления связано с использованием композиционных мишеней, которые обычно изготавливаются из соответствующих металлических сплавов. Однако некоторые сплавы трудно поддаются механической обработке, а некоторые вообще нельзя обработать. В последнее время разрабатывается новый способ изготовления композиционных мишеней путем составления мозаичных конструкций, которые изготавливаются путем равномерного по поверхности высверливания лунок в основной матрице, состоящей из одного металла, и заделывания в них цилиндрических штифтов из другого металла. Рассмотрим характер распыления разных материалов, составляющих такую мишень [48].

Если части (основная матрица, вставки) мишени состоят из разных материалов, то вследствие различия коэффициентов распыления их эрозия вначале происходит с разной скоростью. В результате этого материалы с большим коэффициентом распыления оказываются заглубленными, то есть дальше от плазмы, чем материалы с меньшим коэффициентом распыления. В магнетроне со сбалансированным магнитным полем, как в нашем случае, магнитное поле у поверхности мишени параллельно ее поверхности. Поэтому граница плазмы находится на уровне самой высокой вдоль магнитной силовой линии точки мишени. Вниз, то есть в направлении мишени, плотность плазмы быстро убывает, поскольку электроны плазмы замагничены и могут отклоняться от границы лишь на величину порядка ларморовского радиуса:

$$r_L = \frac{mv_e c}{eB},\tag{6.5.1}$$

где m – масса, v_e – скорость электрона, e – j заряд электрона, B – магнитное поле, c – скорость света. Ионы могут : "отрываться" от электронов лишь на величину дебаевского радиуса:

$$r_d = \sqrt{\frac{T}{4\pi ne^2}},\tag{6.5.2}$$

где *T* – температура плазмы. Поэтому характерное расстояние убывания плотности плазмы может быть оценено как:

$$r_0 = r_L + r_d \,. \tag{6.5.3}$$

Плотность ионного тока на мишень равна числу ионов, падающих на единицу поверхности мишени в единицу времени и дается выражением:

$$i = \frac{1}{4}nv_T, \qquad (6.5.4)$$

где v_T – тепловая скорость ионов, n – плотность плазмы. На заглубленные части мишени, то есть на материалы с большим коэффициентом распыления, ионный ток меньше.

В результате процесс эрозии различных материалов мишени приобретает одинаковую скорость. При этом скорость движения поверхности материала за счет эрозии равна:

$$V = \frac{K \cdot i}{N},\tag{6.5.5}$$

где K – коэффициент распыления, N – число атомов в единице объема материала. Таким образом, полагая, что скорости ионов не зависят от расстояния до мишени, а определяются катодным скачком напряжения, можно получить следующее соотношение для условия одинаковой скорости эрозии двух материалов:

$$\frac{S_1 n(x_1)}{N_1} = \frac{S_2 n(x_2)}{N_2},\tag{6.5.6}$$

где x_1 и x_2 – координаты поверхности первого и второго материала по оси, нормальной к поверхности. Зная зависимость n(x), можно из (6.5.6) вычислить величину смещения уровней поверхностей этих двух материалов при одинаковой их эрозии $\Delta x = |x_1 - x_2|$.

Если для напыления многокомпонентных мишеней использовать сложные мишени, изготовленные так, что обращенные к плазме поверхности разных материалов находятся в одной плоскости, то на начальном этапе напыления соотношение напыляемых компонент будет пропорционально произведению площади распыляемых материалов на коэффициент распыления. Но потом установится стационарный процесс эрозии, когда скорости эрозии всех компонент равны, и тогда соотношение напыляемых компонент станет пропорционально площади распыляемых материалов на мишени.

Время установления стационарного процесса эрозии равно:

$$\tau = \frac{\Delta x}{\Delta V},\tag{6.5.7}$$

где $\Delta V = |V_1 - V_2|$ - разность скоростей поверхности распыляемых компонент. За это время распыляется слой мишени ~ Δx , что составляет в реальности <1 мм.

В условиях данного эксперимента при $T \approx 30$ эВ, $n \approx 10^{14}$ см⁻³, $r_D \approx 0.04$ мм, и при B=280 Гс, $r_L \approx 0.5$ мм. Поэтому характерное расстояние убывания плотности плазмы может быть оценено величиной $r_0 \approx 0.6$ мм, что согласуется с наблюдаемой разностью уровней (~1 мм) распыляемых штифтов из разных материалов, вставленных в мишень, или разных зон эрозии при распылении крупнозернистых композиционных мишеней. Время выхода магнетрона на стационарный режим распыления (эрозии) композиционной или мозаичной мишени составляет $\tau \approx 15...30$ мин.

С помощью математического моделирования и численных расчетов, основанных на действии законов Ламберта-Кнудсена (1 – интенсивность потока пара в направлении угла φ , между нормалью к поверхности мишени и направлением потока испаряемых атомов, пропорциональна соз φ ; 2 – количество осаждаемого вещества обратно пропорционально квадрату расстояния R от мишени до поверхности подложки) показано, что химический состав покрытия, осаждаемого на плоскую параллельную мишени подложку при распылении круговой мозаичной мишени (D – диаметр мишени), изготовленной из металла A, с круглыми

штифтами диаметром d, изготовленными из металла B в количестве N, равномерно вставленными в мишень вдоль окружности, совпадающей с зоной максимальной ее эрозии, однороден на площади круга диаметром 0.6D, находящегося на одной оси с мишенью, при выполнении следующих условий:

$$R \ge D/2, \tag{6.5.8}$$

$$d \le D/4, \tag{6.5.9}$$

$$6 \le N \le 1.6D/d$$
. (6.5.10)

При этом соотношение компонентов *A* и *B* в покрытии, получаемое после вывода магнетрона на стабильный режим распыления, можно регулировать в определенных пределах количеством и диаметром вставок *B*.

Используя приведенную выше схему расчета можно определить оптимальные составы и конструкции композиционных мишеней для нанесения различных наноструктурных покрытий. Рассмотрим это на примере мишеней для напыления покрытий на основе оксида циркония-иттрия и нитрида кремнияалюминия.

Исходя из указанных условий и литературных данных [49,50], указывающих, что наиболее оптимальная концентрация иттрия в цирконии должна составлять 6...8 ат.% для получения наиболее стойкой к термоциклированию частично-стабилизированной оксидной керамики на основе циркония-иттрия, были изготовлены несколько циркониевых мишеней диаметром 120 мм с различным соотношением количества и диаметров вставленных в них иттриевых штифтов. Осаждение покрытий с помощью магнетрона с этими мишенями с последующим определением методом микрорентгеноспектрального анализа содержания



Рис. 6.19. Схема расположения иттриевых штифтов Y в циркониевой мишени и зон измерения (1...12) концентрации иттрия в покрытии ZrY

иттрия в различных зонах (рис. 6.19) покрытия показало (табл. 6.2), что использование мишени с шестью иттриевыми штифтами диаметром 4 мм, равномерно вставленными в мишень вдоль окружности, совпадающей с кольцевой зоной максимальной эрозии, дает на дистанции напыления 70 мм практически равномерное по химическому составу покрытие ZrY в площади круга диаметром 80 мм в пределах концентрации иттрия 6...8 ат.%. Таким образом, эти мишени могут быть использованы для напыления теплозащитных нанокомпозитных покрытий на основе оксида циркония-иттрия.

Таблица 6.2. Распределение концентрации иттрия по площади покрытия ZrY

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
С _Y , ат%	6.2	7.1	8.1	7.8	7.9	6.5	8.0	7.8	6.9	7.8	7.5	7.2

Для определения оптимального состава кремний-алюминиевой мишени были изготовлены три типа мишеней из сплавов кремния с алюминием (табл. 6.3). Максимальная концентрация алюминия в сплаве ограничена его пределом растворимости в кремнии (9.6 ат.%), поэтому изготовление сплавных мишеней с большим содержанием алюминия не представляется возможным.

Таблица 6.3. Химический состав исследованных мишеней на основе кремния-алюминия, определенный с помощью рентгеноспектрального метода

Мишень		C _{Al} , at.%	С _{Si} , ат.%	Суммарное содержание примесей, ат.%		
	КА-1	4.8	95.1	0.1		
	КА-2	8.0	91.9	0.1		
	КА-3	9.6	90.2	0.2		

При магнетронном напылении покрытий без ионной бомбардировки с помощью указанных мишеней получили покрытия на основе *SiAlN* с различной структурой. Исследование методом атомно-силовой микроскопии морфологии поверхности показало (рис. 6.20), что с увеличением содержания алюминия в мишени уменьшается средний размер зерна \overline{d} в напыляемых с их помощью покрытиях, возрастает микротвердость *H* и коэффициент упругого восстановления γ при наноиндентировании покрытия (табл. 6.4). Таким образом, применение сплавных кремниевых мишеней с максимально возможным содержанием алюминия КА-3 наиболее эффективно может выполнять задачу наноструктурирования получаемых покрытий.



Рис. 6.20. Морфология поверхности покрытий на основе SiAlN, нанесенных магнетронным методом с применением мишеней KA-1 (a), KA-2 (б) и KA-3 (в). Размер изображений: $16 \times 16 \text{ мкm}^2$ (a), $4 \times 4 \text{ мкm}^2$ (б), $250 \times 250 \text{ нm}^2$ (в)

Таблица 6.4. Средний размер зерен, микротвердость и коэффициент упругого восстановления покрытий на основе SiAlN при наноиндентировании

Мишень	\overline{d} , HM	Н, ГПа	γ, %
КА-1	860	15.1	19
КА-2	230	21.6	33
КА-3	55	33.2	86

Для наноструктурирования поверхностного слоя подложки с помощью непрерывного вакуумно-дугового ионного источника могут быть применены два типа катодов – из меди и циркония. При использовании первого происходит эффективное наноструктурирование поверхностного слоя подложки, но при этом не изменяется его химический состав. При применении второго – происходит и то, и другое, но при этом еще дополнительно в поверхностном слое образуется непрерывный ряд твердых растворов циркония с медью с постепенным уменьшением концентрации меди к поверхности, на которой образуется тонкая пленка циркония. При последующем осаждении первого слоя многослойного покрытия, состоящего из циркония, она в значительной степени увеличивает адгезию покрытия в целом и повышает его термоциклическую стойкость.

Для получения двухэлементных ионных пучков, генерируемых вакуумнодуговым импульсным ионным источником "ДИАНА-2" с целью получения градиентных наноструктурных покрытий на основе боронитридов переходных металлов, используются композиционные катоды, изготовленные методом порошковой металлургии. Для обеспечения стабильного горения вакуумной дуги в катодной системе ионного источника композиционный катод должен отвечать определенным требованиям по величине электропроводности, теплопроводности, механической прочности и пористости материала. На основе разработки и исследования состава катодов с атомной концентрацией бора в алюминии от 50 ат.% до 90 ат.% выявлено, что состав с 75 ат.% бора обладает оптимальным соотношением свойств. При этом по данным рентгенофазового анализа катод состоит из 58...60 об.% AlB₁₂ и 40...42 об.% твердого раствора бора в алюминии. В составе ионного пучка присутствуют ионы алюминия с зарядом +1е и +2е и ионные комплексы AlB_x с зарядом +1е. Изучение состава катодов с атомной концентрацией бора в хроме от 40% до 90% выявило, что состав с 50 ат.% бора обладает оптимальным соотношением свойств. При этом по данным рентгенофазового анализа катод состоит из ~33 об.% CrB, ~33 об.% Cr_2B и ~33 об.% Cr_5B_3 . В составе ионного пучка присутствуют ионы хрома с зарядом +1e, +2e, +3e и ионные комплексы CrB_x с зарядом +1e.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1987 184 с.
- 2. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. 216 с.
- Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнодействия в ионно-имплантированных металлических материалах. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 328 с.
- 4. Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 240 с.
- 5. Алехнович В.Н., Алифанов А.В., Гордиенко А.И., Поболь И.Л. Электронно-лучевая обработка материалов. – Минск: Белорусская наука, 2006. – 319 с.
- 6. Григорьянц А.Г. Основы лазерной обработки материалов. М.: Машиностроение, 1989. – 304 с.
- 7. Марков А.И. Ультразвуковое резание труднообрабатываемых материалов. – М.: Машиностроение, 1968. – 368 с.
- Холопов Ю.В., Зинченко А.Г., Савиных А.А. Безабразивная ультразвуковая финишная обработка металлов. Ленинград: Изд-во ЛДНТП, 1988. 218 с.
- 9. Бабей Ю.И. Физические основы импульсного упрочнения стали и чугуна. Киев: Наукова думка, 1988. 240 с.
- 10. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. 328 с.
- Wasa R., Hayakawa S. Handbook of sputter deposition technology. Principles, technology and applications. – New Jersey.USA: Noyes Publications, 1991. – p. 397.

- Handbook of deposition technologies for films and coatings / Ed. R.F. Bunshah, 2-nd ed. – New Jersey. USA: Noyes Publications, 1994. – 438 p.
- Handbook of Vacuum Arc Science and Technology. Fundamentals and Applications / Edited by R.L. Boxman, D.M. Sanders, P.J. Martin. – Noyes Publications, Park Ridge, N.Y., USA, 1995. – 512 p.
- 14. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумнодуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
- Mattox D.M. Deposition Technologies for Films and Coatings. Chapter 6 / Edited by Bunshah R.F. – Noyes Publications, Park Ridge, N.Y., USA, 1982. – 463 p.
- Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства и применение / Перевод под ред. Андриевского Р.А. – М.: Мир, 2000. – 518 с.
- Аникеев Л.И., Аникин В.Н., Торопченов В.С. Пути повышения работоспособности инструмента за счет нанесения износостойких покрытий // Современный твердосплавный инструмент и рациональное его использование. – Л.: ЛДНТП, 1980. – С. 40-44.
- 18. Кузьмичев А.И. Современные магнетронные распылительные системы // Харьковская научная ассамблея, FCG-1. Харьков, 2003. С. 81-101.
- Schonjahn S., Donohue L.A., Levis D.W. et al. Enhanced adhesion through local epitaxy of transition-metal nitride coatings on ferritic steel promoted by metal ion etching in a combined cathodic arc/unbalanced magnetron deposition system // Journal of Vacuum Science Technology. – 2000. – V.A18(4). – P. 1718-1723.
- Аксенов И.И., Андреев А.А., Брень В.Г. и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // Украинский физический журнал. – 1979. – Т.24. – №4. – С. 515-525.
- Dobrzanski L.A., Adamiak M. Structure and properties of the *TiN* and *Ti(CN)* coatings deposited in the *PVD* process on the high-speed steels // Journal of Materials Processing Technology. 2003. V.133. P. 50-62.
- Harris S.G., Doyle E.D., Vlasveld A.C. et al. Influence of chromium content in the dry mashining performance of cathodic arc evaporated *TiAIN* coatings // Wear. - 2003. - V.254. - P. 185-194.
- Андреев А.А., Кунченко В.В., Шулаев В.М. и др. Исследование многослойных вакуумно-дуговых износостойких покрытий, подвергнутых термообработке // Межд. научно-техн. конф. "Пленки-2002". – Москва, 2002. – С. 206-209.
- Ljungrantz H., Hultman L., Sundgren J.-E. et al. Microstractural investigation of droplets in arc-evaporated *TiN* films // Surface and Coatings Technology. – 1994. – V.63. – P. 123-128.

- Munz W.-D., Schulze D., Hauzer F.J. A new method for hard coatings: ABS[™] (arc bond sputtering) // Surface and Coatings Technology. 1992. V.50. P. 169-178.
- 26. Dearnaley G., Freeman J.H., Nelson R.S. Ion Implantation. Amsterdam: North-Holland, 1983. 381 c.
- 27. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация / Пер. с нем. под ред. М.И. Гусевой. М.: Наука, 1983. 416 с.
- Альтудов Ю.К., Быковский Ю.А., Неволин В.Н. и др. // Журн. техн. физ. 1979. – Т.49. – С. 1913-1917.
- Аксенов А.И., Бугаев С.П., Панковец Н.Г., Чесноков С.М. и др. Получение широкоапертурных пучков ионов металлов // ПТЭ. – 1987. – №3. – С.139-142.
- 30. Brown L, Washbum J. // Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. 1987. V.B21. P. 201-204.
- 31. Andler R.J., Picraux S.T. // Ibid. 1985. V.B6. P. 123-128.
- Альтудов Ю.К., Быковский Ю.А., Неволин В.Н. // Журн. техн. физ. 1980. – Т.50. – С. 178-179.
- 33. Denholm A.S., Wittkower A.B. // Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. 1985. V.B6. P. 88-93.
- Коваль Н.Н., Крейндель Ю.Е., Щанин П.М. // ЖТФ. 1983. Т.53. Вып.9. – С. 1846-1848.
- 35. Крейндель Ю.Е., Никитинский В.А. // ЖТФ. 1971. Т.41. Вып.2. С. 323-324.
- 36. Inomoto Y., Yamunaka K., Mizuhara K. // Proc. 7th ICVM Conf. Tokyo, 1982. p. 209-211.
- Teer D.G. Evaporation and Sputter Techniques // Coatings for High Temperature Applications / Ed. Lang E. – NY.: Applied Sci. Publ, 1983 – P. 79-94.
- Mattox D.M. Deposition Technologies for Films and Coatings. Chapter 6 / Ed. Bunshah R.F. – Noyes, 1982. – 112 p.
- 39. Thornton J.A. // J. Vac. Sci. and Technol. 1974. V.11. No.4. P. 666-674.
- Сергеев В.П., Яновский В.П., Параев Ю.Н. и др. Установка ионномагнетронного напыления нанокристаллических покрытий (КВАНТ) // Физ. мезомех. – 2004. – Т.7. – Спец.вып. – Ч.2. – С. 333-336.
- Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сергеев О.В., Воронов А.В. Влияние ионной бомбардировки на структуру и трибомеханические свойства магнетронных покрытий на основе системы *Ti-Al-N* // Перспективные материалы. 2006. №1. С. 73-78.
- 42. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Воронов А.В. и др. Трибомеханические свойства и структура нанокомпозитных покрытий *Ti*_{1-x}*Al*_x*N* // Известия ТПУ. 2006. Т.309. №.2. С. 149-152.

- Коротаев А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В. и др. Многокомпонентные твердые и сверхтвердые субмикро- и нанокомпозитные покрытия на основе нитридов титана и железа // Физ. мезомех. – 2007. – Т.10. – №3. – С. 39-52.
- 44. Панин В.Е., Сергеев В.П., Ризаханов Р.Н. и др. Наноструктурирование покрытий – новый путь создания специальных материалов для улучшения характеристик изделий космической техники // Сборник статей по материалам Второй международной конференции "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов". – Москва, 2007. – С. 357-359.
- 45. Панин В.Е., Сергеев В.П., Ризаханов Р.Н. и др. Получение новых специальных конструкционных материалов для перспективных изделий ракетнокосмической техники // Сборник статей по материалам Второй международной конференции "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов". – Москва, 2007. – С. 360-361.
- 46. Кесаев И.Г. Катодные процессы электрической дуги. М.: "Наука", 1968. 244 с.
- Аксенов И.И., Андреев А.А. О движении катодного пятна вакуумной дуги в неоднородном магнитном поле // Письма в ЖТФ. – 1977. – Т.3. – Вып.23. – С. 1272-1275.
- 48. Ширяев С.А., Атаманов М.В., Гусева М.И. и др. Нанокристаллические композитные покрытия, полученные магнетронным распылением с мозаичным катодом // Перспективные материалы. – 2002. – №3. – С. 67-73.
- 49. Акимов Г.Я., Маринин Г.А., Каменева В.Ю. Эволюция фазового состава и физико-механических свойств керамики ZrO₂+4mol%Y₂O₃ // ФТТ. 2004. №2 (46). С. 250.
- 50. Акимов Г.Я., Тимченко В.М. Влияние скорости деформирования и предварительного нагружения на трещиностойкость керамики на основе ZrO₂ // Проблемы прочности. 2002. №5. С. 123.

Заключение

В настоящее время в литературе опубликовано большое число работ, посвященных нанесению на конструкционные и инструментальные материалы наноструктурных покрытий. В таких покрытиях удается получить гигантские значения твердости, достигающие 80...90 ГПа, которые приближаются к твердости алмазных покрытий. При этом исследователи решают двуединую проблему: как создать в покрытии наноструктуру и как ее сохранить в экстремальных условиях нагружения. Если в решении первой задачи достигнуты достаточно большие успехи, то вторая часть проблемы находится только в начальной стадии своего научного обоснования.

Сложность проблемы заключается в том, что термодинамическое равновесие любого кристалла определяется его трансляционной симметрией, которая стабилизирована электронно-энергетическим спектром. Классическая теория твердого тела, включая теорию всех типов деформационных дефектов (дислокаций, дисклинаций, трещин и др.), разработана для кристаллов с трансляционной симметрией. Вне такой постановки нельзя определить вектор Бюргерса дислокации и дисклинационного заряда, что является необходимым для использования теории деформационных дефектов. Эти условия в наноструктурных материалах при их нагружении в экстремальных условиях не выполняются.

Возникновение в твердом теле не свойственной ему разориентированной наноструктуры с большой протяженностью границ раздела между наноструктурными элементами обусловливает сильное нарушение трансляционной инвариантности гетерогенной системы. Это вызывает резкое возрастание ее термодинамической неравновесности, которая количественно может быть описана зависимостью термодинамического потенциала Гиббса F(v) от молярного объема v. Наноструктурные состояния возникают в сильно неравновесных твердых телах как структурно-фазовые превращения в локальных зонах гидростатического растяжения, которые характеризуются близостью неравновесного термодинамического потенциала Гиббса к нулю. Как следствие, наноразмерные кристаллы могут находиться в равновесии только с квазиаморфной фазой, для которой F(v) > 0. Это определяет существенную специфику поведения наноструктурных систем в полях внешних воздействий любой природы: механических, тепловых, электрических, магнитных, при высокоэнергетическом воздействии лазерными, плазменными и радиационными потоками. Наноструктурные состояния в экстремальных условиях нагружения должны описываться на основе неравновесной термодинамики и физической мезомеханики. Но в этом направлении пока делаются только первые шаги.

В экстремальных условиях нагружения наноструктурные покрытия подвергаются воздействию высоких температур, динамических нагрузок, локальных концентраторов напряжений, стресс-коррозии и др. Ресурс работы наноструктурных покрытий в таких условиях определяется двумя факторами: рекристаллизацией исходной сильно неравновесной структуры и разрушением покрытия путем множественного растрескивания и отслоения. Первый фактор связан с термодинамикой поведения сильно неравновесных наноструктурных покрытий в условиях высоких температур и неоднородного распределения напряжений. Второй фактор относится к области физической мезомеханики гетерогенных материалов, которая рассматривает нагруженное твердое тело как многоуровневую систему. Поверхностные слои и все внутренние границы раздела в гетерогенном материале классифицируются как самостоятельные функциональные подсистемы. С ними связан эффект "шахматной доски" в распределении растягивающих и сжимающих нормальных и касательных напряжений. В локальных зонах растягивающих нормальных напряжений (зонах гидростатического растяжения) развиваются структурно-фазовые превращения, зарождаются пластические сдвиги и трещины, формируются твидовые структуры, которые вызывают локальные отслаивания покрытия. Все указанные эффекты зависят не только от физико-механических характеристик наноструктурного покрытия, но и от структурно-фазового состояния подложки.

В настоящем пособии убедительно показано, что подложка перед нанесением на нее наноструктурного покрытия также должна наноструктурироваться. Другими словами, локальные отслоения покрытия в полях внешних воздействий связаны не только (и даже не столько) с адгезией покрытия к подложке, но главным образом со сложным напряженно-деформированным состоянием на их интерфейсе.

Резюмируя рассмотренные в пособии научные основы наноструктурирования поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесения на них наноструктурных покрытий, можно сформулировать следующие принципы их конструирования:

1. В поверхностном слое подложки перед нанесением покрытия должна быть сформирована наноструктура, которая затем наследуется при наномасштабном послойном нанесении покрытия в режиме нанотехнологии.

2. Покрытия должны быть многослойными, гетерофазными, иметь наноструктуру, что обеспечивает минимальную амплитуду модуляции нормальных и касательных напряжений на интерфейсах в многослойных покрытиях. Заданная гетерофазность покрытия обеспечивает распределение фаз различного молярного объема по клеткам "шахматной доски" с растягивающими и сжимающими нормальными напряжениями, что стабилизирует покрытие при его последующем высокоэнергетическом нагружении.

3. Множественное растрескивание наноструктурного покрытия вдоль сопряженных направлений максимальных касательных напряжений обеспечивает совместность развития трещин в покрытии и пластических сдвигов в металлической подложке. Это предотвращает отслаивание покрытия и обеспечивает высокий ресурс его работы.

В пособии подробно представлены современные технологии наноструктурирования поверхностных слоев и нанесения наноструктурных покрытий.

Данное пособие написано по результатам контракта № 02.513.12.0019 ФЦНТП.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введние	5
Глава 1. Поверхностные слои и внутренние границы раздела как самостоя	-
тельные подсистемы в твердых телах	. 9
1.1. Физические принципы мезомеханики поверхностных слоев и внут	-
ренних границ раздела в деформируемом твердом теле	9
1.2. Структура и закономерности деформации	1
поверхностных слоев	10
1.3. Поверхностные слои как синергетический активатор пластическо	-
го течения нагруженного твердого тела	21
1.4. Внутренние границы раздела как мезоскопический структурный	Í
уровень леформации	26
Список питературы	33
Глава 2 "Шахматный эффект" распределения напряжений и деформации	i
на интерфейсе "поверхностный слой–полложка"	38
2 1 Расчеты паспреления напряжений на интерфейсе лвух разно	- 50
ролных сред в одномерном приближении	38
2.2 Леухмерное приближение "Шахматный мезоэффект" интерфейса	43
2.2. Двулмерное приолижение. Шилминный мезозффект интерфенси	5
2.5. Автоволновой процесс массопереноса на интерфенее разпород	/0
лых сред в условиях внешних возденствии	עד ,
2.4. Модели нелинсиного автоволнового массопереноса в условия. "шахматного" распрадаления напряжений на интерфейсе	52
25 Эффекти скойницая в структирие феророй сомосредниемии и	52
2.5. Эффекты скеплинга в структурно-фазовой самоорганизации на	ι 55
Интерфенсе напыленная тонкая пленка – подложка	55 70
Список литературы	12
тлава 5. Физическая природа зарождения и развития пластических сдвиго	3 76
на различных структурно-масштаоных уровнях	/0
3.1. Неравновесная термодинамика как основа зарождения пластиче	-
ских сдвигов и разрушения материала	3
нагруженном твердом теле	/6
3.2. Методология многоуровневого описания термодинамики нерав	
новесных состояний	11
3.3. Экспериментальная верификация представлений термодинамики]
неравновесных состояний в деформируемом твердом теле	81
3.4. Термодинамические основы возникновения субмикро(нано-) кристал	-
лической структуры при интенсивной пластической деформации	91
3.5. Мезомеханика диспергирования кристаллической и дефектной	Ĺ
подсистем при интенсивной пластической деформации без нару	-
шения сплошности	95
3.6. Экспериментальное исследование мезомеханики измельчения	
---	-----
структуры при интенсивной пластической деформации	98
3.7. О нижнем пределе измельчения структуры при	
интенсивной пластической деформации	103
Список литературы	105
Глава 4. Механизмы влияния поверхностного слоя на пластичность и	
прочность твердых тел	113
4.1. Влияние ультразвуковой обработки поверхностных слоев конст-	
рукционных материалов на характер их пластической деформации	
и разрушения	113
4.2. Влияние наводороживания поверхностных слоев на характер пласти-	
ческой деформации и разрушения конструкционных материалов	138
4.3. Влияние нанесения тонких покрытий и поверхностного упрочне-	
ния в условиях зубчатого (игольчатого) профиля интерфейса "по-	
верхностный слой-подложка" на пластичность материала	145
Список литературы	149
Глава 5. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наност-	
руктурных покрытий – эффективный способ упрочнения конст-	
рукционных материалов	154
5.1. Наноструктурирование покрытий и поверхностных слоев ионной	
бомбардировкой	158
5.2. Наноструктурирование покрытий путем смешивания химических	
элементов.	178
5.3. Наноструктурирование поверхностных слоев сталей, сплавов и	
покрытий методом ультразвуковой обработки	187
5.4. Влияние комплексной обработки поверхностного слоя высоко-	
прочных конструкционных материалов на их износостойкость	193
Список литературы	199
Глава 6. Современные технологии наноструктурирования	
поверхностных слоев и нанесения наноструктурных покрытий	205
6.1. Обработка поверхности ионными и электронными пучками, ультразвуком	207
6.2. Вакуумные технологии нанесения наноструктурных покрытий	223
6.3. Нанесение наноструктурных покрытий методом магнетронного	
распыления	226
6.4. Вакуумно-дуговое напыление наноструктурных покрытий с ион-	
ной бомбардировкой	234
6.5. Композиционные катоды и мишени для нанесения наноструктур-	
ных покрытий и поверхностного наноструктурирования	241
Список литературы	246
Заключение	250

Учебное издание

ПАНИН Виктор Евгеньевич СЕРГЕЕВ Виктор Петрович ПАНИН Алексей Викторович

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНЕСЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка *М.С. Казаченок* Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 02.11.2010. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка». Печать XEROX. Усл. печ. л. 14,65. Уч.-изд. л. 13,25. Заказ 1831-10. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет Система менеджмента качества Томского политехнического университета сертифицирована NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



издательство тпу. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30 Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru