



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

Бич

БЫКАДОРОВ АРТЕМ НИКИТИЧ

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

Специальность 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Лозован Александр Александрович

Москва, 2023 г.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ФАКТОРОВ ВЛИЯНИЯ И МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	11
1.1. Термический коэффициент линейного расширения твердых тел.....	11
1.1.1. Тепловое расширение – основные определения	11
1.1.2. Сплавы с низким термическим коэффициентом линейного расширения	14
1.2. Термический коэффициент линейного расширения сплавов алюминия и сталей.....	17
1.2.1. Термический коэффициент линейного расширения сплавов магния и алюминия с литием	17
1.2.2. Термический коэффициент линейного расширения сталей	22
1.3. Термический коэффициент линейного расширения композитных материалов. Разделение фаз.....	25
1.3.1. Термический коэффициент линейного расширения слоистых композитных материалов.....	26
1.3.2. Термический коэффициент линейного расширения тонких пленок и покрытий.....	39
1.4. Основные методы определения термического коэффициента линейного расширения	49
1.4.1. Механическая дилатометрия	51
1.4.2. Оптические методы	54
1.4.2.1. Оптическая визуализация	54

1.4.2.3. Интерферометрия со спекл-шаблоном	57
1.4.3. Дифракционные методы	58
1.5. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач работы.....	59
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	62
2.1. Материалы примененные в исследовании.....	62
2.2. Установка магнетронного напыления.....	63
2.3. Методы исследования теплового расширения.....	66
2.4. Испытание образцов из алюминий-литиевых сплавов	67
2.5. Исследование свойств образцов.....	68
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ Al-Cu-Li	
СПЛАВОВ.....	69
3.1. Исследование элементного и фазового состава сплавов системы Al-Cu-Li.....	69
3.2. Исследование корреляции между химическим и фазовым составом, механическими свойствами и термическим расширением сплавов с литием.....	81
3.3. Выводы по главе 3	89
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ	
ХОЛОДНОКАТАНЫХ СТАЛЕЙ.....	91
4.1. Исследование структурных и термических характеристик	91
холоднокатаных с обжатием 20% трип-стали ВНС9-Ш и 20X15АНЗМД2	91
4.2. Влияние отжига сталей на ТКЛР	101
4.3. Выводы по главе 4.....	102
ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТКЛР В МНОГОФАЗНЫХ ПОКРЫТИЯХ.....	104
Выводы по главе 5	110

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ	134

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Методология и методы исследований. Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых в области теплового расширения композитных материалов и покрытий, и определения ТКЛР. Для решения поставленных задач в работе применялись современные расчетные и экспериментальные методы исследования и оборудование: оптическая микроскопия, высокотемпературный рентгенофазовый анализ, бесконтактная профилометрия и механические испытания.

Научная новизна работы:

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

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

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

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

основание рассматривать величину ТКЛР для многофазных сплавов и композитов как результат сложного взаимодействия компонентов смеси.

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

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

Практическая значимость работы

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

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

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

4. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00330).

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

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

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 179 наименований и приложения. Работа содержит 133 страницы машинописного текста, 39 рисунков, 8 таблиц.

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

Личный вклад автора. Все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии.

Интерпретация основных научных результатов осуществлялась с соавторами публикаций.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ФАКТОРОВ ВЛИЯНИЯ И МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В этой главе представлен литературный обзор исследований теплового расширения различных типов твердых тел, которые были связаны с их кристаллографическими и другими различными свойствами. Рассмотрено влияние разделения фаз на ТКЛР. Кратко представлены различные методы исследования теплового расширения, показаны их преимущества и ограничения.

1.1. Термический коэффициент линейного расширения твердых тел

Характеристики теплового расширения чрезвычайно важны в изделиях, где компонент подвергается воздействию изменяющихся температурных условий. Геометрические изменения в зависимости от температуры необходимо понимать, чтобы выбрать подходящий материал для конкретного конечного использования.

Можно отметить, что в большинстве статей с материаловедческим уклоном часто используют термин термическое расширение («thermal expansion») вместо ТКЛР («coefficient of thermal expansion» - СТЕ), акцентируя внимание на физическом, а не чисто инженерном аспекте этих эффектов.

Термический коэффициент линейного расширения является важной характеристикой конструкционных материалов, таких как покрытия, слоистые и многофазные монолитные материалы, поскольку несоответствие ТКЛР фаз или компонентов приводит к разрушению изделия при термоциклировании.

1.1.1. Тепловое расширение – основные определения

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР, α или α_1) представляет собой свойство материала, которое указывает на степень расширения материала при нагревании. В простейшей форме ТКЛР любого материала можно определить как дробное увеличение длины (линейного размера) на единицу повышения температуры. Точное определение несколько сложнее и имеет ряд альтернатив, описанных ниже.

В небольших диапазонах температур тепловое расширение однородных линейных объектов пропорционально изменению температуры. Термическое расширение находит полезное применение в биметаллических полосах для изготовления термометров, но может создавать негативное внутреннее напряжение при термоциклировании, когда нагревается конструктивная часть и поддерживается постоянная длина.

Большинство твердых материалов расширяются при нагревании и сжимаются при охлаждении. Изменение длины в зависимости от температуры для твердого материала может быть выражено как [1]:

$$(l_f - l_0)/l_0 = \alpha_1(T_f - T_0), \quad (1)$$

$$\Delta l/l_0 = \alpha_1(\Delta T), \quad (2)$$

$$\alpha_1 = 1/l(dl/dT), \quad (3)$$

где l_0 и l_f представляют, соответственно, исходную и конечную длины при изменении температуры от T_0 до T_f . Параметр α_1 ТКЛР имеет единицы обратной температуры (K^{-1}), такие как $мкм/м \cdot K$ или $10^{-6}/K$. Коэффициенты преобразования ТКЛР показаны в табл. 1.

Термический коэффициент линейного расширения также часто определяется как относительное увеличение длины на единицу повышения температуры. Точное определение варьируется в зависимости от того, указано ли оно при точной температуре (истинный термический коэффициент

линейного расширения или $\bar{\alpha}$) или в диапазоне температур (средний термический коэффициент линейного расширения или α).

Таблица 1.

Коэффициенты преобразования ТКЛР

Для преобразования	К	Умножить на
$10^{-6}/\text{K}$	$10^{-6}/^{\circ}\text{F}$	0,55556
$10^{-6}/^{\circ}\text{F}$	$10^{-6}/\text{K}$	1,8
$\text{Ppm}/^{\circ}\text{C}$	$10^{-6}/\text{K}$	1
$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$10^{-6}/\text{K}$	1
$(\text{мкм}/\text{м})/^{\circ}\text{F}$	$10^{-6}/\text{K}$	1,8
$(\text{мкм}/\text{м})/^{\circ}\text{C}$	$10^{-6}/\text{K}$	1
$10^{-6}/\text{R}$	$10^{-6}/\text{K}$	1,8

Истинный коэффициент связан с наклоном касательной зависимости длины от температуры, в то время как средний коэффициент определяется наклоном хорды между двумя точками на кривой (рис.1) [1, 2]. В зависимости от используемого определения могут возникать вариации значений ТКЛР. Программное обеспечение для анализа методом конечных элементов (FEA), такое как NASTRAN (MSC Software), требует ввода α , а не $\bar{\alpha}$.

Нагрев или охлаждение влияет на все размеры тела материала, что приводит к изменению объема. Изменения объема можно определить по:

$$\Delta V/V_0 = \alpha_V(\Delta T), \quad (4)$$

где ΔV и V_0 представляют собой изменение объема и первоначальный объем соответственно, а α_V – это объемный коэффициент теплового расширения. Во многих материалах значение α_V анизотропно; т. е. зависит от кристаллографического направления, вдоль которого измеряется. Для

материалов с изотропным тепловым расширением α_v приблизительно равно $3\alpha_r$.

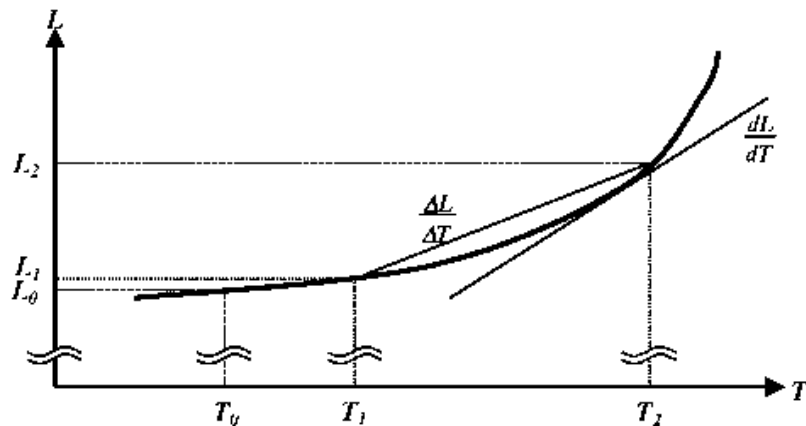


Рисунок 1. Изменение длины, L , образца материала в зависимости от температуры, T [2]

Термическое расширение чистых металлов хорошо охарактеризовано вплоть до их температуры плавления, но данные по техническим сплавам при очень высоких температурах недостаточно изучены. В целом, значения ТКЛР металлов находятся между значениями ТКЛР керамики (более низкие значения) и полимеров (более высокие значения). Общие значения для металлов и сплавов находятся в диапазоне от 10 до $30 \cdot 10^{-6}/\text{K}$.

Обычно обнаруживается, что материалы с более высокой температурой плавления имеют более низкие коэффициенты теплового расширения. Примерное правило для материалов, плавящихся при температуре выше 600°C , заключается в том, что они имеют линейное расширение около 2% при нагревании от комнатной температуры до температуры плавления [3].

1.1.2. Сплавы с низким термическим коэффициентом линейного расширения

Наименьшее тепловое расширение наблюдается у железоникелевых сплавов, таких как инвар. А затем ТКЛР возрастает в ряду: кремния,

вольфрама, титана, серебра, железа, никеля, стали, золота, меди, олова, магния, алюминия, цинка, свинца, калия, натрия и лития.

Сплавы с низким коэффициентом теплового расширения представляют собой материалы, размеры которых практически не изменяются при изменении температуры. Сплавы, включенные в эту категорию, представляют собой различные бинарные железо-никелевые сплавы и несколько тройных сплавов железа в сочетании с никель-хромовым, никель-кобальтовым или кобальт-хромовым сплавом. Сплавы с низким коэффициентом расширения используются в таких изделиях, как стержни и ленты для геодезической съемки, компенсационные маятники и маятники для часов, движущиеся части, требующие контроля расширения (например, поршни для некоторых двигателей внутреннего сгорания), биметаллические полосы, стеклометаллические уплотнения, термостатические ленты, сосуды и трубопроводы для хранения и транспортировки сжиженного природного газа, сверхпроводящие системы в электропередачах, выводные каркасы интегральных схем, компоненты для радиоприемников и других электронных устройств, а также конструкционные элементы в оптических и лазерных измерительных системах [1].

В работе [4] методами измерения остаточного электросопротивления и ТКЛР исследованы процессы расслоения твердого раствора при деформации, облучении электронами и при последующих отжигах в сплавах Fe-34,7 ат.% Ni и Fe-34,7 ат.% Ni-0,1 ат.% P. В сталях и сплавах, в отличие от чистых металлов, под действием облучения развиваются различные радиационно-индуцированные структурно-фазовые превращения, которые зависят и во многом определяются, с одной стороны, составом и первоначальным фазовым состоянием, с другой стороны, типом, флюенсом и температурой облучения. Поскольку эти радиационно-индуцированные диффузионные процессы идут с участием неравновесных точечных дефектов, знание их свойств, закономерностей их генерации и эволюции при различных температурах является необходимым. При деформации, облучении и последующих отжигах

наблюдаются одинаковые изменения электросопротивления и ТКЛР. В результате была получена зависимость, близкая к линейной, прироста электросопротивления от увеличения ТКЛР. Также полученные результаты хорошо согласуются с матричной моделью распада твердого раствора [4].

В широко использующихся аустенитных хромоникелевых сталях при облучении также происходит расслоение твердого раствора [5,6]. Эксперименты на модельных железоникелевых сплавах различного состава показали, что при концентрации никеля в области 30-40%, при облучении происходит расслоение на две фазы состава, близкого к FeNi и Fe₃Ni, и при дальнейшем облучении наблюдается упорядочение в этих фазах с образованием соединений [7,8]. При таком расслоении наблюдается сильный рост электросопротивления, который может быть использован в качестве индикатора происходящего расслоения твердого раствора [9]. В работе [10] была обнаружена корреляция между структурно-фазовыми изменениями в сплавах Fe-Ni и изменениями электросопротивления и ТКЛР.

В целом, в [4] сделан вывод, что обнаруженный рост остаточного электросопротивления до 20% и ТКЛР до $8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ при облучении и деформации сплавов Fe-Ni и Fe-Ni-P связан с расслоением твердого раствора за счет миграции вакансий как радиационного, так и деформационного происхождения.

В работе [4] также показано, что при расслоении твердого раствора образуются области с измененным составом по отношению к среднему составу твердого раствора, т.е. в матрице имеются области с пониженной концентрацией никеля (I) и области с повышенной концентрацией никеля (II). Области с измененным составом имеют другие значения удельного электросопротивления и другие значения ТКЛР, чем в исходном сплаве, определяя совместно средние значения этих параметров в образцах сплавов с расслоением твердого раствора.

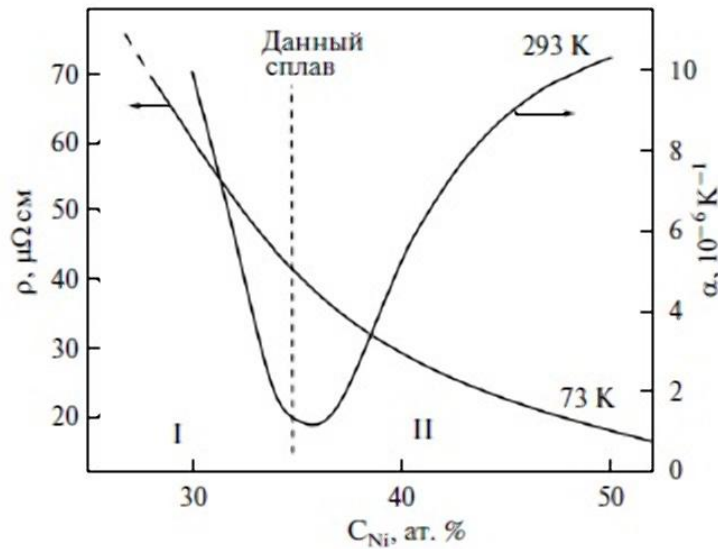


Рисунок 2. Зависимости ТКЛР [14] и удельного электросопротивления [10] от состава Fe-Ni сплава

На рис. 2 приведены известные литературные данные по зависимости ТКЛР [11] и удельного электросопротивления [10] от состава сплава Fe-Ni в интервале концентраций 30-50% Ni. Видно, что по отношению к исходному составу исследуемого сплава, изменения, как в сторону повышения, так и в сторону понижения концентрации никеля, приводят к повышению величины ТКЛР. Таким образом, суммарное значение ТКЛР в случае расслоения твердого раствора, независимо от характера этого расслоения, должно повышаться. ТКЛР двухфазного сплава определяется по модели смешения соотношением: $\alpha = C_I \alpha_I + C_{II} \alpha_{II}$, где C_I и C_{II} – объемные доли областей фаз типа I и II, а α_I и α_{II} – ТКЛР фаз типа I и II соответственно [12].

1.2. Термический коэффициент линейного расширения сплавов алюминия и сталей

1.2.1. Термический коэффициент линейного расширения сплавов магния и алюминия с литием

Изменение размеров образцов алюминия и его сплавов при изменении температуры примерно вдвое больше, чем у черных металлов. Средний ТКЛР технически чистого металла составляет $24 \cdot 10^{-6}/\text{К}$. На алюминиевые сплавы влияет присутствие кремния и меди, уменьшающих расширение, и магния, увеличивающего его. Высокое расширение алюминия следует учитывать тогда, когда он используется с другими материалами, особенно в жестких конструкциях, хотя возникающие напряжения сдерживаются низким модулем упругости алюминия. Если размеры очень велики, как, например, в надстройке из легкого сплава на стальном корабле или когда большие куски алюминия установлены на стальном каркасе или в каменной кладке, то обычно используются шлицевые соединения, пластиковое уплотнение и другие устройства для снятия напряжений. В алюминиевом поршне двигателя внутреннего сгорания, который работает в железном или стальном цилиндре, перепад расширения противодействует использованию железных накладок цилиндра с низким коэффициентом расширения или разрезных юбок поршня и нерасширяющихся стоек, залитых в поршень.

При всех достоинствах магниевых сплавов его применение в электронике сдерживается высоким ТКЛР ($26 \cdot 10^{-6}/\text{К}$), поэтому активно ведется поиск легирующих элементов, снижающих ТКЛР магния [13-15].

В работе [16] представлено исследование термических свойств Mg-xLi-yAl с $x = 4,8$ и 12 мас.% и $y = 0,3$ и 5 мас.% в зависимости от температуры в интервале $20-375^\circ\text{C}$. Были измерены температуропроводность и ТКЛР, а также рассчитана теплопроводность. Температуропроводность всех сплавов уменьшается с увеличением содержания лития. ТКЛР однофазных сплавов Mg-4Li и Mg-12Li носит линейный характер, причем ТКЛР Mg-12Li выше, чем у Mg-4Li . Влияние термических напряжений в двухфазном сплаве Mg-8Li заметно по температурной зависимости ТКЛР. В Mg-4Li-3Al и Mg-4Li-5Al обнаружено влияние раствора фазы AlLi на все изученные термические свойства.

Авторы [17] исследовали легкие литые сплавы Mg-9Li-1,5Al , которые

были модифицированы 0,2 мас.% Zr, 0,2 мас.% TiBor и 0,2 мас.% AlSr. Было обнаружено, что добавление TiBor и AlSr одновременно уменьшило размер зерен до 430 мкм. Добавление Zr приводит к уменьшению размера зерен до 630 мкм. Добавление измельчения зерен вызывает изменения в процессе кристаллизации и изменения ТКЛР.

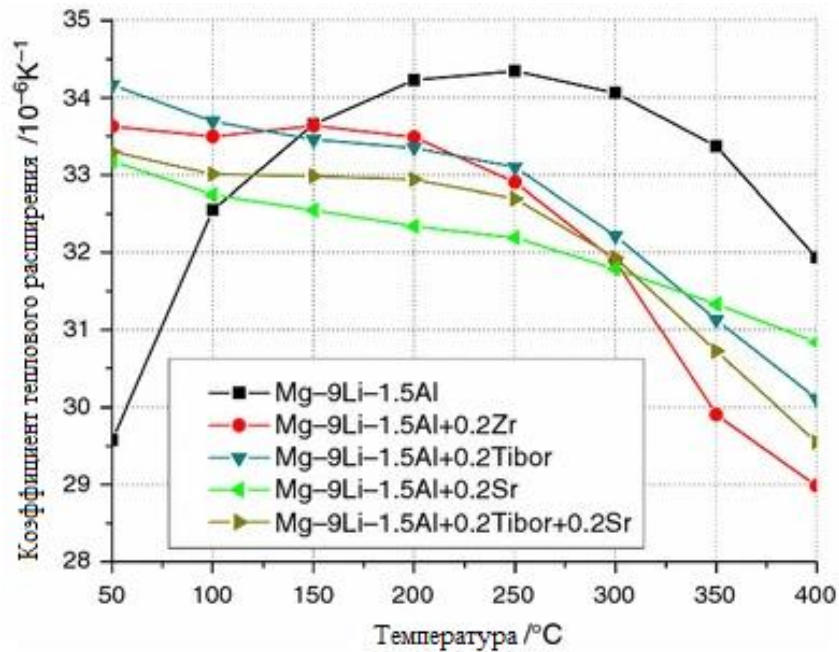


Рисунок 3. Изменения коэффициента теплового расширения в зависимости от температуры анализируемых сплавов Mg-Li-Al

Анализ термического коэффициента линейного расширения Mg-9Li-1,5Al подтвердило тот факт, что ТКЛР зависит от температуры (рис. 3). Необработанный сплав Mg-9Li-1,5Al имеет ТКЛР около $29,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, а при дальнейшем повышении температуры до 250°C ТКЛР увеличивается до $34,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Дальнейшее повышение температуры до 400°C привело к снижению ТКЛР до $31,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Анализ дилатометрических кривых нагрева и охлаждения анализируемых материалов, модифицированных TiBor и AlSr, характеризуется линейным уменьшением коэффициента линейного расширения в зависимости от температуры. Более того, основываясь на изменениях удлинения во время

циклов нагрева и охлаждения, было обнаружено, что форма графиков имеет линейную зависимость, что означает, что переходов в твердом состоянии не происходит.

Сплавы Al-Cu-Li все чаще используются в аэрокосмической, авиационной и других отраслях благодаря комплексным преимуществам таких свойств, как низкая плотность, высокая удельная прочность и хорошая коррозионная стойкость [18-21]. Сплавы Al-Cu-Li, благодаря термомеханической обработке, включающей ковку, горячую прокатку и т.д., перерабатываются в различные формы с различной микроструктурой и свойствами. Температура термомеханической обработки, скорость деформации и сама деформация сильно влияют на микроструктурную эволюцию [22, 23]. Более того, для сплавов Al-Cu-Li морфология и размеры выделений также критически влияют на поведение потока и механизм динамического восстановления. Например, было обнаружено, что грубая фаза T1 благоприятна для инициирования нуклеации, стимулированной частицами (Particle-stimulated nucleation (PSN)) и способствует измельчению зерна [24]. Чтобы лучше контролировать термомеханическую обработку, важно исследовать поведение деформации, лучше понять эволюцию микроструктуры и построить более точную конститутивную модель. Используемые испытания на изотермическое сжатие и последующую микроструктурную характеристику уже освоены и широко использовались для изучения поведения сплавов при горячей деформации [25,26,27]. Также широко исследована роль выделений в деформационном поведении алюминиевого сплава комбинированными методами [28, 29].

Испытания на расширение при закалке в диапазоне температур 350-500°C и испытания на изотермическое сжатие в диапазоне 350-500°C и скорость деформации 0,001-10 с⁻¹ гомогенизированного сплава Al-Cu-Li, были проведены в [30] для исследования характеристик течения и теплового расширения. Соответствующие микроструктуры испытанных образцов были охарактеризованы с помощью сканирующего электронного микроскопа с

обратным рассеянием электронов (Backscattered Electrons in SEM (BSE-SEM)), дифракции обратно рассеянных электронов (Electron Backscatter Diffraction (EBSD)) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Крупные вторичные фазы, включая Al_2CuLi (T_1), $\text{Al}_2(\text{Cu-Ag})(\text{Li-Mg})$ (Ω), Al_2Cu (θ), Al_2CuMg (S), растворяются с повышением температуры, что, вероятно, увеличивает коэффициент теплового расширения.

Перспективный подход к анализу характеристик многофазных систем демонстрирует работа [31], в которой методом высокотемпературной рентгенографии (от комнатной до температуры 400°C) измерены ТКЛР твердого раствора, Si и 6 интерметаллидных фаз в литейных сплавах Al-9,5Si-5,1Cu-0,5Fe, Al-12,5Si-3,9Cu-2,8Ni-0,7Mg-0,4Mn, Al-9,6Si-4,4Ni-0,5Fe, Al-9,5Si-2,5Mn-0,5Fe. Важно отметить, что авторы выбирали составы сплавов с учетом получения отчетливой дифракции от интерметаллидов, что позволило определить значения ТКЛР вдоль различных кристаллографических осей тетрагональной Al_2Cu , моноклинной Al_9FeNi , гексагональной Al_3Ni_2 , орторомбической Al_3Ni и тригональной $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$. Это позволило выявить несоответствия корреляции с механическими свойствами не только с матрицей величин ТКЛР интерметаллидов, но также их анизотропии. Эта работа показывает, что проблемы совместимости значений ТКЛР имеют значение не только для покрытия с подложкой и компонентов композита, но также и для твердого раствора и интерметаллидных частиц. Важно также исследовать корреляции величин ТКЛР с механическими и служебными свойствами сплавов и покрытий.

В работе [31] термические коэффициенты линейного расширения интерметаллидных фаз в многокомпонентных литейных сплавах Al-Si были измерены методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. Измеренные значения ТКЛР варьировались от 10 до $23 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ для интерметаллидных фаз. Большое несоответствие теплового расширения между Al-матрицей и частицами Si привело к появлению трещин во всех сплавах после закалки. Параметры решетки, как правило, линейно изменялись с

повышением температуры для всех фаз, кроме моноклинной фазы Al_9FeNi , вдоль осей a и c , что также демонстрировало анизотропное поведение и микротрещинообразование. Растрескивание частиц $\alpha-AlFeMnSi$ в основном обусловлено их внутренней хрупкостью, а не несоответствием большого термического расширения. В частицах Al_2Cu не наблюдалось трещин из-за совместного эффекта пониженной хрупкости и небольшого термического несоответствия.

В настоящее время развивается направление исследований нового поколения материалов для самолетостроения – слоистых алюмокомпозитов (СИАЛов) на базе системы $Al-Cu-Li$. Это позволит на 8-10% повысить модуль упругости и на 5-7% снизить плотность СИАЛов [32,33]. Тем не менее, оптимизация составов сплавов в плане получения максимальных прочностных или упругих свойств осложняется методическими проблемами оценки упругих свойств. В этом плане перспективным представляется поиск корреляций между упругими модулями и величинами ТКЛР сплавов системы $Al-Cu-Li$.

1.2.2. Термический коэффициент линейного расширения сталей

Простые хромистые марки нержавеющей стали имеют коэффициент расширения, аналогичный углеродистым (мягким) сталям, но коэффициент расширения аустенитных марок примерно в 1,5 раза выше. Сочетание высокого расширения и низкой теплопроводности означает, что необходимо принимать меры предосторожности, чтобы избежать неблагоприятных последствий. Например, при сварке аустенитных марок следует использовать низкое тепловложение, отводить тепло за счет использования медных опорных стержней и использовать соответствующую отсадку. Коэффициент теплового расширения необходимо учитывать в компонентах, в которых используется смесь материалов, таких как кожухотрубные теплообменники из мягкой стали и трубы из аустенитного класса.

В работе [34] показано влияние изменения фазового состава трип-сталей на разницу величин ТКЛР аустенита и мартенсита, что может оказывать влияние на формирование в трип-сталях остаточных напряжений.

В работе [35] методами дилатометрии и импульсного возбуждения исследованы высокотемпературный ТКЛР и модуль упругости пяти сталей (50, 65, 70, 75, 90), используемых в производстве прокатных валков.

В литературе описаны несколько конечно-элементных моделей закалки [36-38]. Модели использовались для прогнозирования температуры, напряжения и распределения фаз, чаще всего в относительно небольших деталях, изготовленных из углеродистой стали. Гораздо меньше работ посвящено моделированию закалки крупных промышленных деталей, таких как роторов турбин, валов двигателей или прокатных валков [39]. Одной из причин этого является отсутствие исходной информации о свойствах легированных сталей, используемых для их изготовления. Поэтому, необходимо сократить разрыв между теорией и практикой путем экспериментального исследования модуля упругости и теплового расширения некоторых типичных сталей, используемых для прокатных валков. Эти данные необходимы для расчета термических напряжений и деформаций при закалке. В диапазоне температур от 1000 до 20°C были определены зависимости ТКЛР и модуля упругости от температуры закалки.

Измерения проводились при нагреве от комнатной температуры до температуры около 1000°C и последующем охлаждении. Полученные данные объяснялись свойствами преобладающих фаз (аустенита, мартенсита, перлита и бейнита). ТКЛР и модуль упругости соответствующих фаз были одинаковыми для всех исследованных сталей, несмотря на различие их химического состава.

В результате были получены следующие основные результаты исследования.

Две стали, содержащие < 2 мас.% хрома, демонстрируют только превращение перлита в аустенит при нагреве и полностью обратное превращение при охлаждении до 5°C. Остальные три стали, содержащие 2,95

мас.% и более хрома и повышенное количество марганца и молибдена, проявляют при охлаждении на 5°C дополнительно бейнитное превращение.

Стали 50 и 70 проявляют при охлаждении также выраженное мартенситное превращение. Эти две стали имеют самую низкую критическую скорость охлаждения, приводящую к более толстому твердому мартенситному слою при одинаковых условиях закалки. Это является важным условием для производства прокатных валков высокого качества.

Несмотря на различие, как в химическом составе, так и в особенностях фазового перехода, все пять сталей имеют одинаковый ТКЛР как в перлитном, так и в аустенитном состоянии. При охлаждении значения ТКЛР для перлита лишь незначительно (около 6%) ниже значений при нагреве. Однако ТКЛР аустенита при нагреве значительно превышает значения при охлаждении. Средняя разница составляет около 34%. Причина не понятна. Средние значения ТКЛР перлита при нагреве и аустенита при охлаждении составляют $1,51 \cdot 10^6/\text{K}$ и $2,18 \cdot 10^6/\text{K}$ соответственно. Эти значения хорошо согласуются с литературными данными для высокоуглеродистой стали [39]. ТКЛР мартенсита $1,35 \cdot 10^6/\text{K}$, определенный при нагреве, также хорошо соответствует литературным данным для высокоуглеродистой стали [39].

Температурные зависимости модуля упругости перлита и аустенита сходны для всех исследованных сталей. Никакой разницы в модулях упругости не наблюдалось при нагревании и охлаждении, если фазовый состав был одинаковым. Модуль упругости аустенита на 9-10% ниже, чем у перлита при температурах 400 и 600°C . Установлено, что модуль упругости смеси бейнита и перлита идентичен модулю перлита. Полученные температурные зависимости модуля упругости хорошо согласуются с литературными данными для высокоуглеродистой стали.

Полученная информация о высокотемпературном тепловом расширении и модуле упругости сталей может быть использована для моделирования и разработки процессов закалки прокатных валков.

1.3. Термический коэффициент линейного расширения композитных материалов. Разделение фаз

Несмешивающиеся системы металлических сплавов подвержены действию движущих сил, разделяющих фазы, которые могут создавать химически четкие границы раздела между составными областями элементов.

Рассмотрим эти системы на примере композита Cu-X.

Возможность обработки морфологии микроструктуры для получения желаемых механических или химических свойств делает Cu-X системы уникальными. Сплавы Cu-X [где X представляет собой объемно-центрированную кубическую решетку (ОЦК), группы V или переходный металл группы VI] представляют собой модельные системы бинарных сплавов, которые почти полностью не смешиваются в широком диапазоне температур обработки, что приводит к самосборке разделенных фаз чистых гранецентрированных кубических (ГЦК) и ОЦК-фаз. Несмешиваемость W и Cu приводит к взаимопроникающим структурам с наименьшими масштабами микроструктурной длины порядка нескольких микрометров. Несмешиваемости двух компонентов в термодинамическом равновесии, а также отсутствие сегрегации меди на границах зерен W, позволяет расти двум фазам.

Разделение фаз в композитных объемных материалах и слоистых покрытиях и структурах, в значительной степени, связано с величиной ТКЛР. Взаимная нерастворимость W и Cu возникает из-за высокой положительной теплоты смешивания, составляющей $35,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эта нерастворимость обусловлена их различными внутренними особенностями. Во-первых, они имеют разные кристаллические структуры: W – это ОЦК с атомным радиусом $2,02 \text{ \AA}$, а Cu – это ГЦК с атомным радиусом $1,57 \text{ \AA}$. Разница между их атомными радиусами достигает 22%. Во-вторых, электроотрицательность W (2,36) на 24% выше, чем у Cu (1,9). Таким образом, композиты W-Cu не могут быть изготовлены традиционными способами литья металла, поэтому

используются технологии порошковой металлургии, такие как жидкофазное спекание и инфильтрация, а также применяются нанопорошки.

1.3.1. Термический коэффициент линейного расширения слоистых композитных материалов

Рассмотрим структуру и применение композита W-Cu.

Весьма успешной оказалась разработка композита W-Cu для применения в различных изделиях. Рассмотрим два из них: системы охлаждения чипа и защита от излучений электронных компонентов космической аппаратуры.

Твердотельные устройства [40] имеют большое значение для высокопроизводительных электронных систем следующего поколения. С быстрым развитием полупроводниковой технологии 3-го поколения [41], потребляемая и выходная мощность для твердотельных устройств значительно увеличивается для расширения их применения в системах с высокой теплоемкостью, что приводит к гораздо большему выделению тепла внутри системы, а также к большим тепловым нагрузкам, которые приводят к отказу устройств и систем. Тепловое напряжение, в основном, обусловлено неспособностью отводить тепло достаточно быстро, и несоответствием ТКЛР между охлаждающей подложкой и электронным чипом, особенно когда высокая рабочая температура чипа ($> 350^{\circ}\text{C}$) [42]. Таким образом, существует необходимость в разработке эффективного устройства для регулирования температуры с охлаждающими элементами с высокой теплопроводностью и низким ТКЛР.

Металлические композитные материалы (МКМ), включая инварные сплавы [43, 44], композитные материалы на основе алюминия [45-47], сплавы молибден-медь (Mo-Cu) [48, 49] и сплавы вольфрам-медь (W-Cu) [50-52], часто используются в качестве материала корпуса и охлаждающей подложки чипа из-за низкого ТКЛР. Однако с увеличением интеграции микросхем и плотности

мощности, низкая теплопроводность МКМ ($< 300 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) серьезно ограничивает передачу тепла от микросхемы к внешнему радиатору. В результате охлаждающая подложка на основе МКМ испытывает большой перепад температур и, следовательно, большую термическую деформацию, а накопленное тепло вблизи чипа может вызвать потенциальные проблемы с перегревом. Предыдущие исследования по решению этой проблемы были сосредоточены на улучшении теплопроводности материалов подложки за счет включения различных наполнителей с высокой теплопроводностью. Хотя эта стратегия помогла, в некоторой степени, улучшить характеристики теплопередачи охлаждающей подложки, поскольку металлы можно легко отливать под давлением в композиты с контролируемым компонентом, значительно улучшить теплопроводность МКМ для применения при высоких температурах непросто. С одной стороны, армирующую и связующую фазы сложно идеально соединить, а высокая рабочая температура ускоряет разрушение этих слабых соединений, что существенно снижает теплопроводность материала подложки [53]. С другой стороны, режим теплопроводности МКМ, в основном, зависит от транспорта электронов и фононов [54, 55]. Скорость дрейфа электронов и амплитуда качания фононов ограничены, поэтому сложно, в значительной степени, улучшить теплопроводность МКМ. До сих пор в МКМ добавляли графен [56, 57], углеродные нанотрубки [58] и алмазные частицы [59, 60] для улучшения теплопроводности. Среди всех наполнителей, непосредственно смешиваемых в МКМ, включение алмазных частиц в Cu-матрицу привело к значительному улучшению теплопроводности до $930 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [61]. Что еще более важно, этот подход к повышению теплопроводности часто увеличивает внутреннюю твердость, поскольку добавленные наполнители с высокой нагрузкой оказывают негативное влияние на перемещение дислокаций.

В работе [62] на основе W-Cu были изготовлены многослойные пластины из сплава Cu/W-Cu/Cu, которые использовали в качестве материала корпуса, раскатанные в заданную форму путем укладки слоя Cu, слоя сплава

W-Cu (10 мас.% Cu - 90 мас.% W) и слоя Cu с фиксированным соотношением толщин 2:11:2 в условиях высокой температуры и с высокой прочностью на растяжение, стабильных при высоких температурах. Благодаря прокатки слоя Cu с двух сторон сплава W-Cu, проблема плотной сварки МКМ была решена путем диффузионной сварки прокатанного слоя Cu.

Морфологию сплава W-Cu наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) при различном увеличении. Как показано на рис. 4(а), сплав W-Cu демонстрирует относительно однородное микроструктурное распределение фаз W и Cu, что обеспечивает изотропность сплава W-Cu. Среди них W-фаза встраивается в Cu-фазу в качестве упрочняющей фазы, а Cu образует связующую фазу. Для точной оценки термического сопротивления стенки паровой камеры была охарактеризована морфология поперечного сечения материала корпуса на основе сплава W-Cu. СЭМ-изображение показало, что общая толщина стенки составляет 500 мкм, и она содержит однородный слой меди толщиной 210 мкм и слой сплава W-Cu толщиной 290 мкм.

Материал корпуса должен иметь высокую теплопроводность для быстрой передачи тепла от источника тепла к рабочей среде. Два слоя меди накатывают на противоположную поверхность сплава W-Cu, что не только улучшает свариваемость, обеспечивая надежную сварку, но также улучшает теплопроводность слоистой структуры сплава W-Cu. На рис. 4(б) показано, что благодаря объединению слоев меди как горизонтальная, так и продольная теплопроводность слоистой структуры сплава W-Cu выше, чем у одного только сплава W-Cu. По мере повышения рабочей температуры как горизонтальная, так и продольная теплопроводность постепенно уменьшаются. Такое уменьшение связано с тем, что повышение температуры подавляет передачу фононов и, таким образом, теплопроводность твердых материалов будет постепенно уменьшаться [63]. Теплопроводность сплава W-Cu с содержанием меди 10% составляет 217 Вт/(м·К). После накатки двух слоев Cu фиксированной толщины ~0,2 мм на сплав W-Cu толщиной ~1,1 мм средняя

горизонтальная и продольная теплопроводность возрастает до 330 Вт/(м·К) и 249 Вт/(м·К) соответственно. Эта конструкция со слоями меди на двух сторонах пластины из сплава W-Cu также была необходима для сварки корпусных материалов на основе сплава W-Cu и улучшения их эффективной теплопроводности.

ТКЛР многослойной пластины из сплава W-Cu почти соответствует ТКЛР чипа (GaN, ТКЛР $5,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Как показано на рис. 4(г), отношение величины теплового расширения к исходной длине имеет линейную зависимость от температуры нагрева. Путем линейной подгонки зависимости между коэффициентом теплового расширения и температурой для слоистой пластины из сплава W-Cu получен низкий ТКЛР $10,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, в то время как чистая медь без фазы с повышенным содержанием W показывает высокий ТКЛР $18,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$.

Отличная обрабатываемость, превосходная свариваемость, высокая теплопроводность, большой предел прочности при растяжении и низкий коэффициент теплового расширения позволяют использовать слоистые пластины из сплава W-Cu в качестве материала корпуса паровой камеры для терморегулирования чипа в условиях высокотемпературной эксплуатации.

В настоящее время весьма актуально поддержание высоких показателей надежности работы приборов и оборудования в условиях повышенного уровня радиационного воздействия (электроны, протоны, тяжелые заряженные частицы, рентгеновское и гамма-излучение) [64-66]. Известно [67], что необратимые изменения в полупроводниковых приборах происходят при уровне поглощенных доз облучения, равных или превышающих $10^5 \div 10^6$ рад, а в интегральных микросхемах (ИС) – $10^4 \div 10^5$ рад. Этот ряд микросхем не обеспечивают космическим аппаратам (КА) требуемый временной ресурс даже на околоземной орбите, не говоря уже о полетах к другим планетам и объектам Солнечной системы.

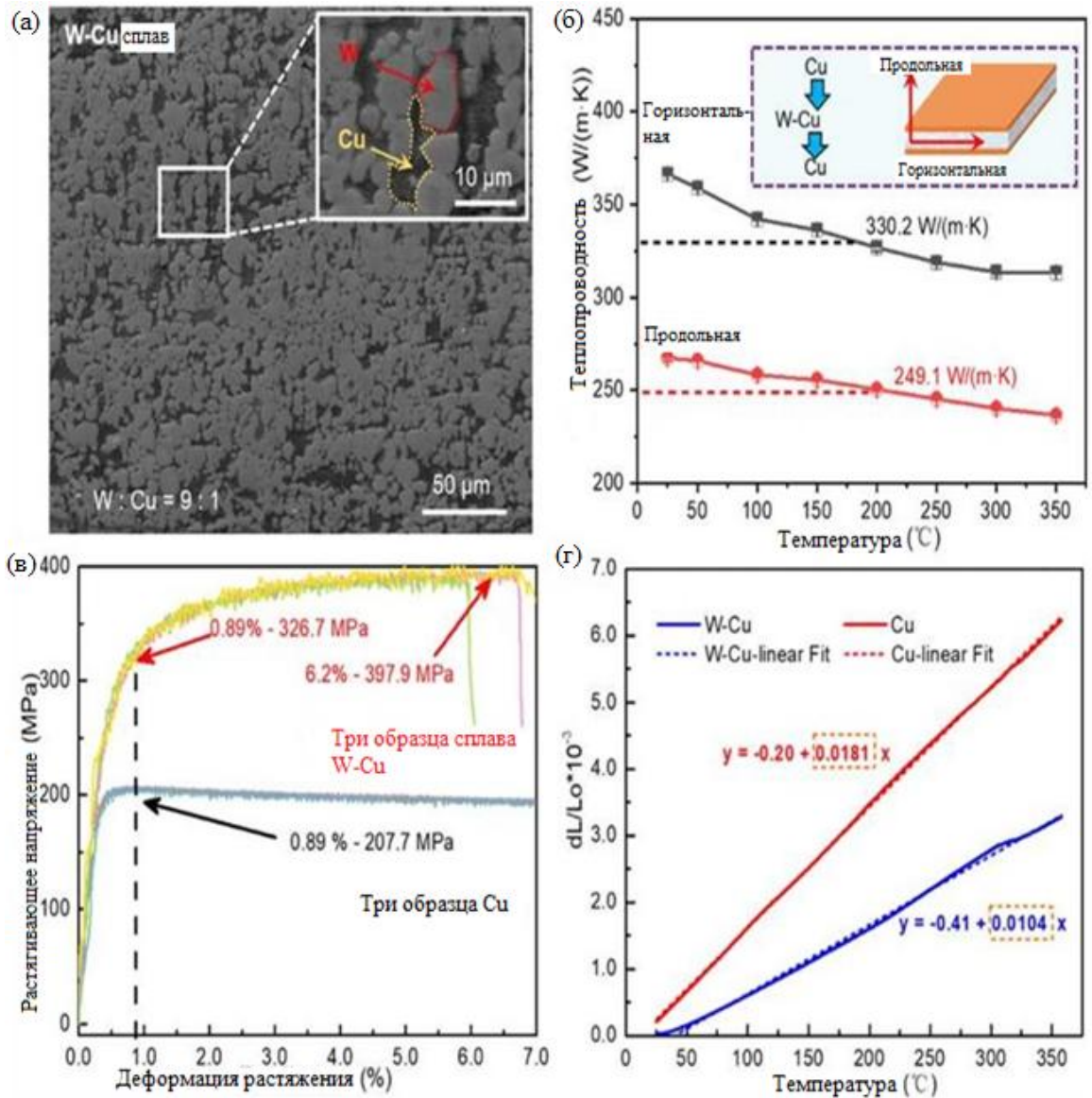


Рисунок 4. Микроморфология и физические свойства слоистой пластины сплава W-Cu. (а) СЭМ-изображение сплава W-Cu при разном увеличении. (б) Горизонтальная и продольная теплопроводность слоистой пластины из сплава W-Cu. (в) Эволюция напряжения растяжения многослойной пластины из сплава W-Cu и медной пластины. (г) Термическое расширение многослойной пластины из сплава W-Cu и меди при различных температурах

При выборе экранирующего материала необходимо учитывать эффективность ослабления – в зависимости от вида излучения, прочности, устойчивости к повреждениям, тепловых свойств и экономической

эффективности [68]. В настоящее время используется ряд конструктивных решений для локальной защиты ИС космической техники от воздействия ионизирующих излучений (преимущественно электронных) в космическом пространстве на основе специальных составов [66, 69]. При этом важно, что эффективность такой защиты существенно зависит от параметров орбиты, условий жизни и комплектации аппаратуры КА [70-72].

Экранирующие материалы, не содержащие свинец, и композитные экранирующие материалы на основе свинца обеспечивают одинаковый уровень защиты. Защитные материалы, не содержащие свинца, изготавливаются с добавками и связующими, смешанными с ослабляющими тяжелыми металлами, которые относятся к той же категории материалов, что и свинец, которые также поглощают или блокируют излучение. Эти металлы могут включать олово (Sn), сурьму (Sb), вольфрам (W), висмут (Bi) или другие элементы [70, 73].

В последние годы сформировалась точка зрения, что многослойные и композиционные материалы обладают весьма эффективными защитными свойствами от радиационного воздействия. Эти материалы позволяют в несколько раз снизить дозы облучения элементов аппаратуры КА при тех же массогабаритных характеристиках [74,75,76].

Трехслойная защита геостационарной орбиты (ГСО) наиболее эффективна, когда материал с высоким атомным номером Z расположен между слоями материала с низким Z -номером, в частности состава Al-W-Al [77, 78]. Оптимальные защитные свойства трехслойной структуры определяются зависимостями тормозных способностей материалов от их атомного номера. В работе авторов [79] рассчитаны коэффициенты пропускания рентгеновского и гамма-излучения для случая прохождения через многослойные пленочные структуры системы W/Al. Показано, что наиболее эффективная защитная структура многослойной системы должна содержать поглощающие слои с минимальными значениями коэффициентов пропускания (тяжелые элементы) и максимальными значениями коэффициентов отражения (легкие элементы).

Расчет показал, что для гамма-квантов с энергией 60 кэВ 12 пар чередующихся слоев W ($2,5 \cdot 10^{-3}$ см) и Al ($4,5 \cdot 10^{-2}$ см) дают 10-кратное ослабление.

Ранее установлено, что предельная плотность композитов $W_{85}Cu_{15}$ составляет $16,3$ г/см³ и теплопроводность около 210 Вт/м·К при низком коэффициенте теплового расширения $6,3 \cdot 10^{-6}/K$ при комнатной температуре, что необходимо для практических применений [77]. Медь обычно используется в качестве терморегулирующего материала из-за ее высокой теплопроводности (401 Вт/м·К). Таким образом, она имеет высокий коэффициент теплового расширения $17 \cdot 10^{-6}/K$, что вызывает термические напряжения, которые снижают надежность и срок службы электронных компонентов [80-84]. Физические свойства $W_{85}Cu_{15}$ делают этот композитный материал очень многообещающим кандидатом для изготовления электронных корпусов.

В работе [85] проведено исследование структуры и коэффициентов ослабления электронного и протонного излучения композиционного материала WCu, изготовленного методом твердофазного синтеза. Этот метод обладает технологическими качествами, необходимыми для интеграции радиационных экранов в металлокерамические пакеты ИС – соответствием коэффициентов теплового расширения и высокой паяльной способностью неактивных флюсов.

СЭМ-изображения поверхности $W_{85}Cu_{15}$ и $W_{75}Cu_{25}$ в режиме элементного контраста, полученные при разном увеличении, представлены на рис. 5. В серых областях изображения в основном вольфрам и медь, а в темных областях – кислород.

Как видно из нижеприведенного рис. 5, серые области – это вольфрам и медь, которые имеют сложную развитую форму. Такая структура типична для порошковых материалов, синтезированных при высоких давлениях и высоких температурах. Происхождение темных областей с кислородом, по-видимому, также связано с методом синтеза и обусловлено процессами окисления. Изучение морфологии поверхности WCu с помощью СЭМ показало, что композит представляет собой гетерофазную систему, состоящую из матрицы на основе вольфрама и меди с размером зерен $1 \div 5$ мкм.

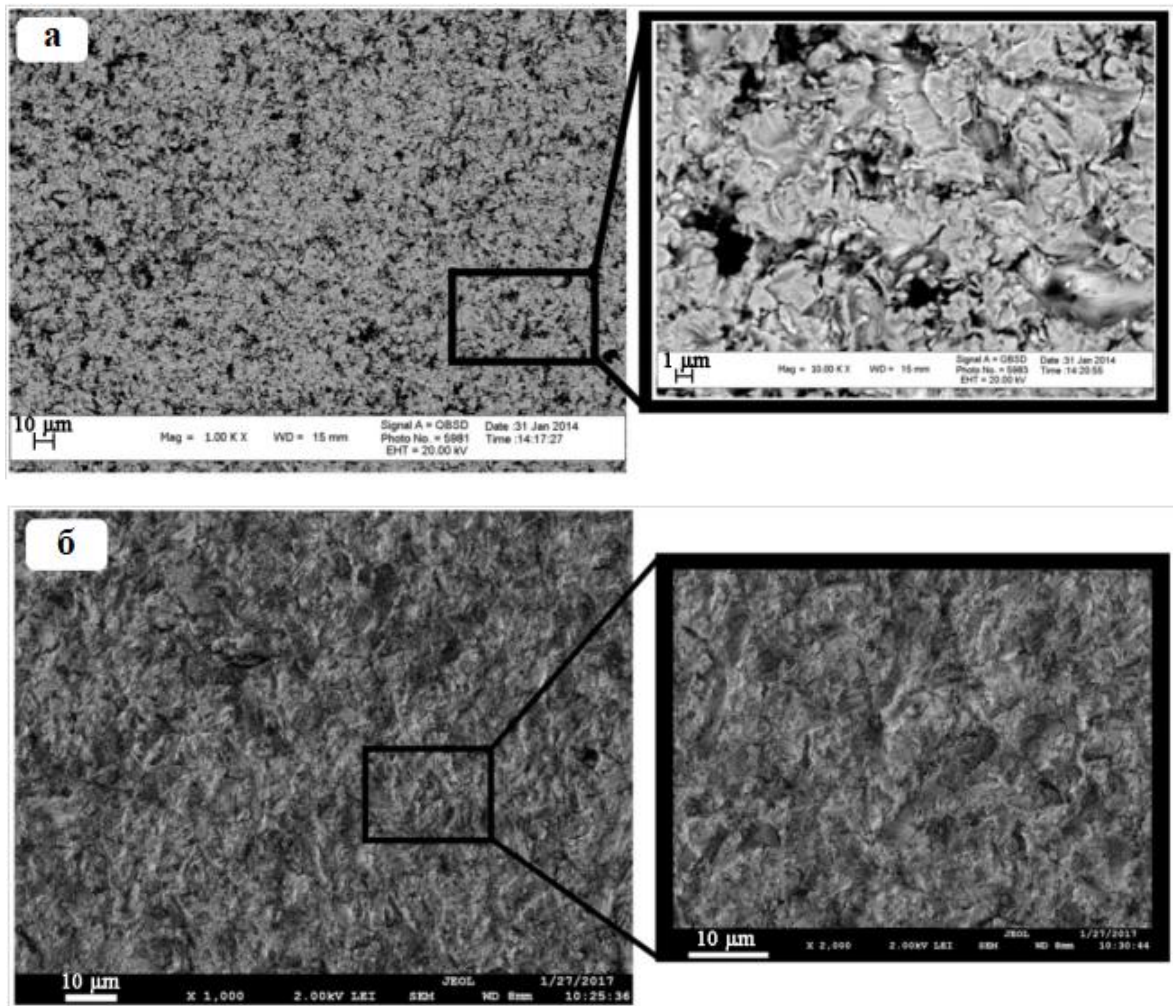


Рисунок 5. СЭМ-изображения композитной поверхности $W_{85}Cu_{15}$ (а) и $W_{75}Cu_{25}$ (б)

Измерения СЭМ проводились на поперечном срезе в центральной части образцов для исключения влияния поверхностных загрязнений и оксидов на результаты. На рис. 6 показано, что основной фазой композита $W_{85}Cu_{15}$ является вольфрам в виде конгломератов формы зерен [86, 87]. Медь является растворяющей матрицей. Распределение зерен по размерам, полученное после статистической аппроксимации СЭМ-изображений, показывает, что с увеличением концентрации меди размер зерен становится более тесным, а наиболее вероятный размер зерна уменьшается с 16,9 мкм до 6,1 мкм. Величина

доли площади зерна S характеризует размер области проектируемой плоскости, занятой частицами данного размера.

Результаты рентгеноструктурного анализа композита $W_{85}Cu_{15}$ двух составов толщиной 0,6 мм представлены на рис. 7.

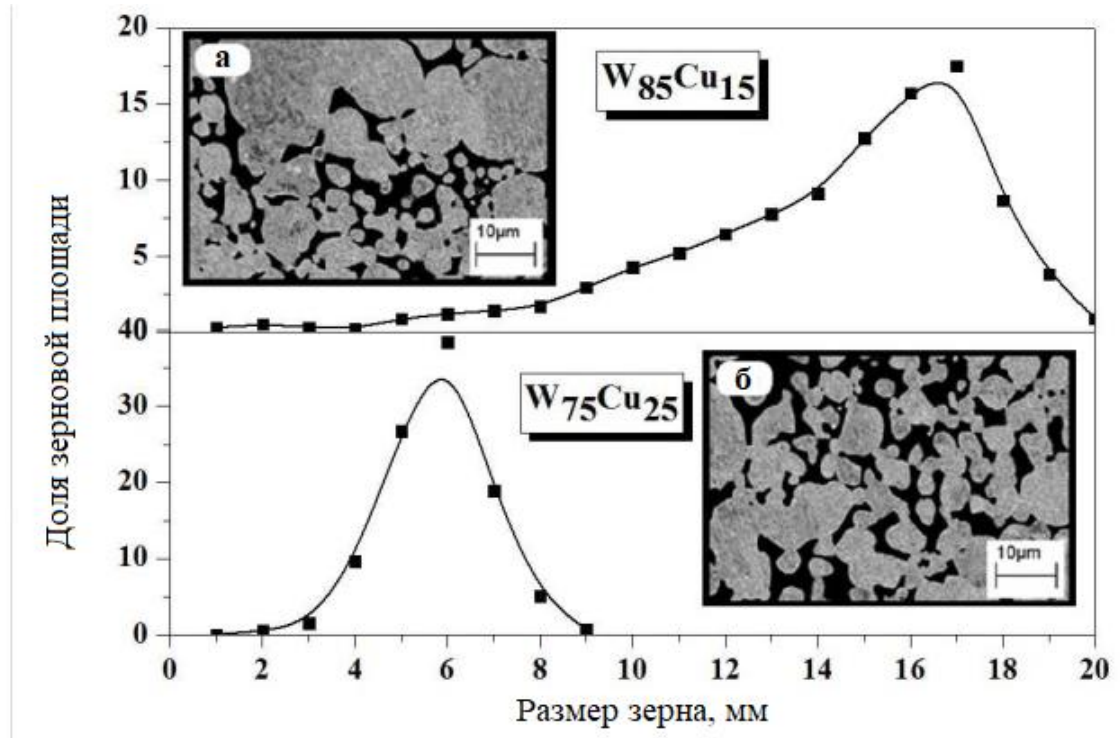


Рисунок 6. Распределение зерен по размерам, полученное после статистической аппроксимации СЭМ-изображений с СЭМ-изображениями поперечного сечения композита $W_{85}Cu_{15}$ (а) и $W_{75}Cu_{25}$ (б)

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что основные линии спектра композита $W_{85}Cu_{15}$ соответствуют объемно-центрированной кубической (ОЦК) фазе вольфрамово-медного сплава и гранецентрированной кубической (ГЦК) фазе меди (рис. 7). Параметр решетки $W_{85}Cu_{15}$ для ОЦК структуры вольфрам-медного сплава составляет 0,315 нм (контрольное значение 0,316 нм), а для ГЦК-структуры меди 0,360 нм (контрольное значение 0,361 нм) и для $W_{75}Cu_{25}$ параметр решетки для $W_{0,6}Cu_{0,4}$ – 0,313 нм, Cu – 0,358 нм.

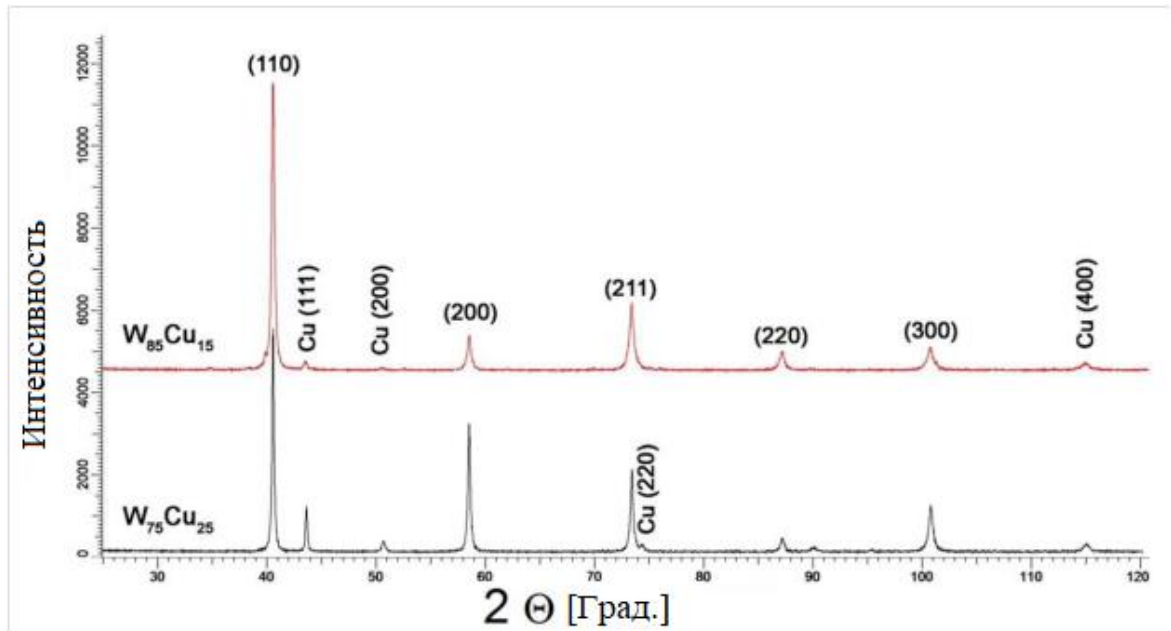


Рисунок 7. Данные рентгеноструктурного анализа композита WCu двух составов

Параметры кристаллической решетки и фазовый состав композитов $W_{85}Cu_{15}$ и $W_{75}Cu_{25}$ были получены из данных рентгеноструктурного анализа. Композиты двух составов состоят из двух основных фаз: вольфрам-медной фазы $W_{0,6}Cu_{0,4}$ (пространственная группа $Im-3m$) и медной фазы Cu (пространственная группа $Fm-3m$). Поскольку фазы W и сплав $W_{0,6}Cu_{0,4}$ изоструктурны, т.е. имеют общую пространственную группу $Im3m$, определение фаз по отдельности весьма затруднительно [88]. По-видимому, это может быть связано с наличием сплава на внешней части зерен вольфрама, образовавшегося в результате термического отжига и диффузии меди при синтезе композита (рис. 8). Интенсивности пиков $Im-3m$ (229) пространственной группы уменьшаются при уменьшении содержания вольфрама в композите с 85 до 75%. Наиболее интенсивный пик (110) сохраняется при изменении концентрации вольфрама. Наблюдается сдвиг пиков в сторону больших углов при уменьшении концентрации вольфрама в композите. Этот эффект связан с уменьшением межплоскостных промежутков

и параметров ячейки за счет сжатия кристаллической решетки вольфрама при увеличении концентрации меди [89]. Соотношение интенсивностей пиков различается незначительно, что свидетельствует об отсутствии текстуры кристаллитов или преимущественной ориентации. Интенсивность пиков меди увеличивается и появляется новый пик низкой интенсивности (220) с увеличением концентрации меди в композите. Распределение элементного состава композитов $W_{85}Cu_{15}$ и $W_{75}Cu_{25}$ показано на рис. 9.

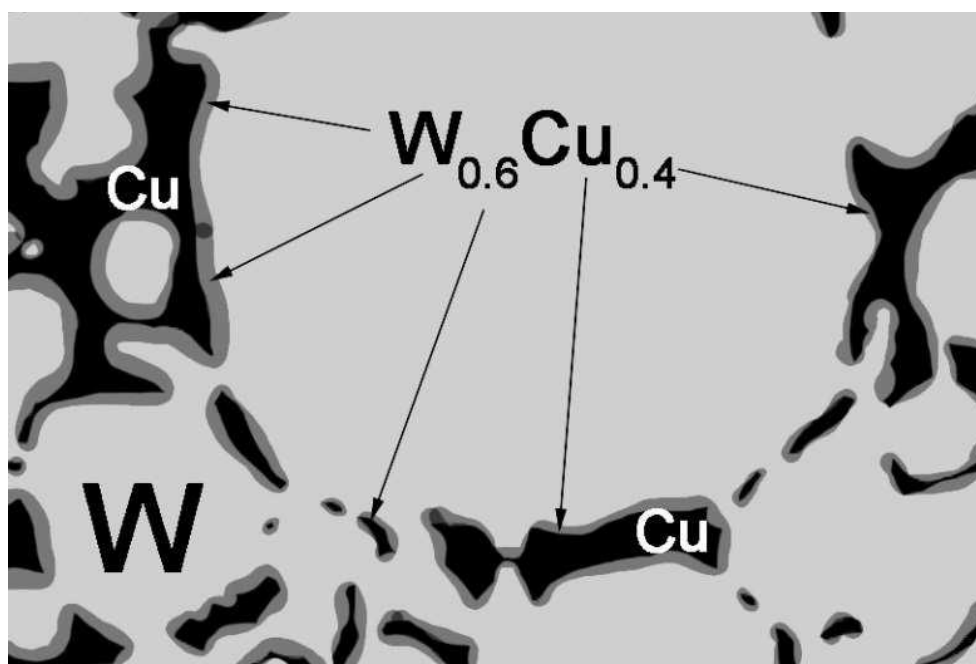


Рисунок 8. Схематическое изображение зерен композита WCu с фазами W, $W_{0,6}Cu_{0,4}$ и Cu

Поверхность композита $W_{85}Cu_{15}$ (рис. 9(a)) в основном состоит из вольфрама – 94,76 мас.% (86,20 ат.%) и меди – 5,24 мас.% (13,80 ат.%) и поверхности $W_{75}Cu_{25}$ (рис. 9(б)) составляет вольфрам – 87,14 мас.% (70,08 ат.%), а также медь – 12,86 мас.% (29,92 ат.%).

Были экспериментально исследованы радиационно-защитные свойства композита $W_{85}Cu_{15}$ с о- и п-МОП-транзисторами при воздействии электронного излучения с энергией $1,6 \div 1,8$ МэВ. Установлено, что экраны толщиной $1,2 \div$

1,5 мм имеют максимальную эффективность экранирования п-МОП-транзисторов ($K\alpha = 143 \div 155$). Показано, что оптимальные толщины экранов $W_{77,5}Cu_{22,5}$ с точки зрения массогабаритных свойств составляют значения $0,9 \div 1,2$ мм.

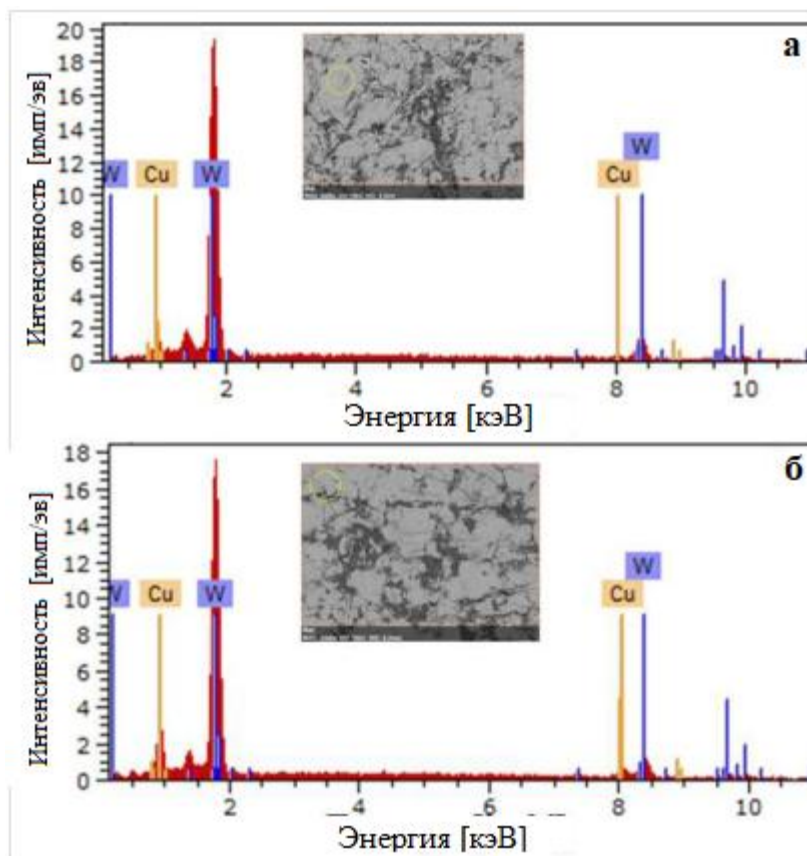


Рисунок 9. Распределение элементного состава $W_{85}Cu_{15}$ (а) и $W_{75}Cu_{25}$ (б) на поверхности композита

Компьютерное моделирование показало, что композитные экраны $W_{85}Cu_{15}$ эффективно ослабляют эмиссию электронов в диапазоне энергий от 0,5 до 6 МэВ ($K\alpha = 104 \div 10$). Защитный экран обеспечивает снижение суммарной поглощенной дозы до 6 раз для космических протонов (энергии от 0,04 до 500 МэВ при наклонении орбиты 60° и круговой орбите высотой 300 км). Наиболее эффективны радиационные экраны для орбит с большим вкладом электронов (Геостационарная орбита (ГСО), Глобальная навигационная спутниковая

система (ГЛОНАСС) и Высокая эллиптическая орбита (ВЭО)). Экраны менее эффективны для орбит с большим вкладом протонов (Международная космическая станция (МКС)).

Использование композиционных материалов WCu представляет собой весьма привлекательную альтернативу свинцовой защите от ионизирующего излучения за счет гораздо более экологичных материалов и массогабаритных параметров. Разработанные материалы и технологии перспективны для изготовления электронной компонентной базы нового поколения, используемой в ракетно-космической технике с повышенными требованиями к радиационной стойкости.

Приведенные выше примеры использования металлокомпозитов WCu является малой долей их успешного применения в различных изделиях.

Однако их освоение встречается с определенными трудностями. К сожалению, из-за плохой растворимости и смачиваемости между W и Cu остается трудным получение желаемых композитов W-Cu с полным уплотнением и однородной микроструктурой, которые необходимы для желаемых высоких интегративных характеристик. Для решения этих задач разработан ряд методов, представленных в работе [90]. Чтобы в полной мере использовать их соответствующие преимущества и улучшить общие характеристики композита W-Cu, идеальная микроструктура должна состоять из W и Cu с высокой однородностью и степенью уплотнения.

Как в порошковой металлургии, так и в морфологии наноламината, системы Cu-Nb, Cu-Cr, Cu-Mo и Cu-W продемонстрировали выдающиеся объемные механические или наномеханические характеристики, связанные с микроструктурными неоднородностями. Проведенные исследования показывают, что эти системы могут иметь улучшенную радиационную устойчивость и заметное сопротивление усталости. Кроме того, эти улучшенные характеристики связаны с масштабом длин областей, разделенных фазами, который диктует доминирующий механизм пластической деформации, поскольку взаимодействия границы раздела с дислокациями становятся

ключевыми факторами механического поведения. Взаимодействие границы раздела с дислокациями включает скопление дислокаций, проскальзывание ограниченного слоя, деформационное двойникование и переползание дислокаций, все из которых наблюдались в различных точках во время сжимающего нагружения нанокompозитов Cu-Mo и Cu-Ag. При определенных условиях обработки сплавы Cu-X будут образовывать нанослоистые или биконтинуальные переплетенные структуры с пределом текучести на порядок выше, чем у отожженных объемных образцов. Поскольку эти свойства основаны на морфологии микроструктуры, более глубокое понимание взаимосвязи обработки и микроструктуры позволит разрабатывать межфазные микроструктуры в тонких пленках с разделением фаз для получения индивидуальных механических и физических свойств.

1.3.2. Термический коэффициент линейного расширения тонких пленок и покрытий

Физическое осаждение из паровой фазы (PVD) предлагает множество настраиваемых параметров обработки, включая температуру осаждения, выбор подложки, последовательность осаждения, целевые изменения мощности и скорость осаждения. Можно выяснить взаимосвязь обработки и микроструктуры, изменяя эти условия осаждения, чтобы контролировать термодинамику и кинетику распыленных атомов металла (адатомов), когда они падают на поверхность подложки. Фундаментальную работу, связывающую микроструктуру металлической пленки с параметрами обработки, можно найти на зонной диаграмме Торнтона (рис. 10) [91]. Зонная диаграмма Торнтона дает предварительное представление о росте пленки и микроструктурах для монолитных систем и некоторых последовательно осажденных бинарных систем, но совместно осажденные бинарные системы еще предстоит полностью изучить. Движущая сила разделения фаз несмешивающихся металлических

сплавов в сочетании со сложной кинетикой фазового упорядочения при осаждении тонких пленок приводит к ряду новых самособирающихся морфологий.

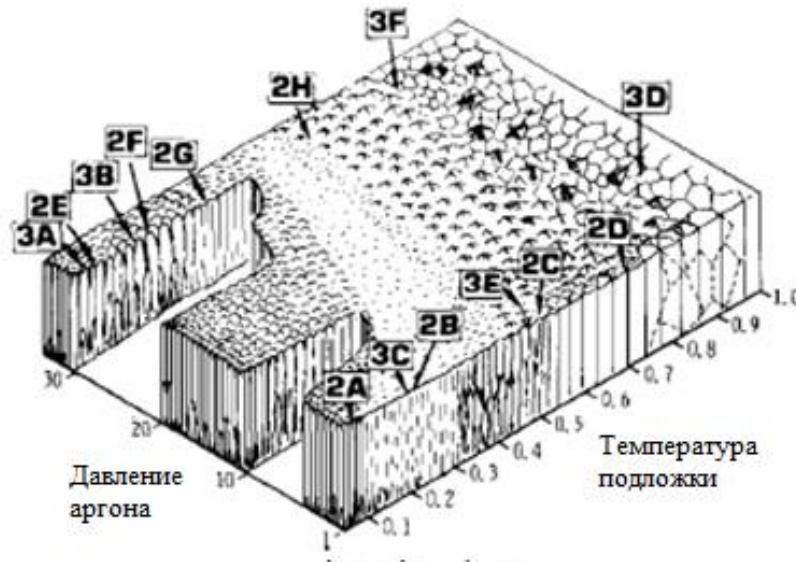


Рисунок 10. Схематическое изображение зависимости структуры покрытия от температуры подложки и давления аргона

Термоупругое и термопластическое поведение тонких пленок было предметом многочисленных исследований [92-94]. В литературе опубликованы противоречивые данные ТКЛР для тонких пленок. Теоретические исследования обычно заключают, что ТКЛР нанокристаллических материалов увеличивается, начиная со значений для крупнозернистых материалов, с уменьшением размера кристаллитов (увеличением объемной доли границ зерен) [95,96]. Однако, в экспериментальных исследованиях были получены различные результаты: (1) ТКЛР не зависит от размера кристаллитов [97-99]; (2) ТКЛР будет увеличиваться с уменьшением размера зерна от предельного значения для крупнозернистых материалов. [100,101] и (3) ТКЛР будет зависеть от размера кристаллитов (и, возможно, других параметров микроструктуры) и может быть, как меньше, так и больше, чем ТКЛР крупнозернистых материалов [102].

Противоречивые результаты в отношении размерной зависимости ТКЛР были проанализированы в работе [103]. Как показали авторы работы, они связаны со следующими, возможно, нераспознанными методическими ловушками:

- Пренебрежение влиянием остаточных напряжений и их изменением с температурой в тонкопленочном образце или в образце, приготовленном таким методом, как сильная пластическая деформация и консолидация под сверхвысоким давлением при измерении ТКЛР с помощью рентгеноструктурного анализа, могут вызвать большие ошибки в измеренном ТКЛР [104].
- Для материалов с анизотропным ТКЛР появление кристаллографической текстуры влияет на макроскопический механический ТКЛР (например, в случае Se [105]).
- Композиционные и структурные изменения, приводящие к макроскопическим изменениям длины и/или деформации решетки, могут происходить в исследуемом образце, когда эксперимент проводится при повышенных температурах.
- Пористость может быть источником ошибок при измерении ТКЛР методом дилатометрии.
- Возможно, не была выполнена надлежащая температурная калибровка экспериментальной установки.

Зависимость ТКЛР от размера кристаллитов обоснованно доказана путем исключения интерференции эффектов пористости, предпочтительной ориентации и, в частности, остаточных напряжений и микроструктурных изменений (происходящих при комнатной температуре и выше, например, в тонких нанокристаллических пленках металлов) с применением метода дифракции рентгеновских лучей $\sin^2\psi$ ниже температуры окружающей среды.

Все перечисленные выше источники ошибок были учтены и устранены. С этой целью для измерения ТКЛР были использованы измерения дифракции

рентгеновских лучей, нечувствительные к пористости. Деформации решетки, вызванные остаточными напряжениями, рассмотрены и отделены от деформаций решетки вследствие теплового (решеточного) расширения. Элементарные кубические материалы высокой чистоты использовались, чтобы избежать изменений состава (например, эффектов расслоения и/или примесей) и осложнений, возникающих из-за наличия кристаллографической текстуры (ТКЛР изотропен для кубических материалов). В частности, измерения ТКЛР проводились при температуре ниже комнатной, чтобы исключить возникновение каких-либо термически активируемых процессов в пленках. Кроме того, температурная калибровка камеры нагрева/охлаждения, используемой при измерениях, выполнялась по специально разработанной методике с применением термометрии сопротивления, подкреплённой рентгеноструктурным методом, включающим дифракционные измерения термических деформаций эталонного образца [106].

ТКЛР материала с размером зерна в нанометровом диапазоне, как правило, будет заметно больше, чем ТКЛР его обычного крупнозернистого аналога. Использование литературного ТКЛР в качестве ТКЛР нанокристаллической тонкой пленки может привести к ошибочным интерпретациям термоупругих свойств тонкой пленки (например, двухосного модуля). В то же время зависимость ТКЛР от размера кристаллитов дает возможность модифицировать ТКЛР тонкой пленки за счет модификации ее микроструктуры, в т.ч. и при разделении фаз.

Наблюдаемую зависимость ТКЛР от размера зерна можно сделать правдоподобной, учитывая состояние связи атомов на поверхностях и (внутренних) границах раздела.

Тонкие пленки и покрытия типа Al-X и Al₂O₃-X (где X - металлы или их соединения) вызывают значительный интерес в результате их успешных применений в различных изделиях.

Тонкие пленки Al_xSe_{100-x} с диапазоном составов $\sim 75,0 < x < 99,5$ ат.% ($36,5 < x < 97,5$ мас.%) были синтезированы в работе [107] путем

комбинаторного совместного распыления мишеней Al и Al₅₀Ce₅₀. Кристаллическая структура, фазовая доля, морфология пленки, удельное электрическое сопротивление и зависящие от температуры ТКЛР коррелируют с составом Al_xCe_{100-x}. Свежеосажденные пленки образуют метастабильный твердый раствор, а отжиг приводит к формированию термодинамически стабильной двухфазной системы Al и интерметаллида α -Al₁₁Ce₃. Рентгеноструктурный анализ показывает, что две фазы расширяются независимо друг от друга, а зависящий от температуры ТКЛР тонкой пленки Al аналогичен объемному Al. Тонкопленочная интерметаллидная фаза Al₁₁Ce₃ имеет практически постоянный ТКЛР $\sim 1,5 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ в исследованном интервале температур (25-550°C). Для подтверждения результатов тонких пленок Al₁₁Ce₃ были приготовлены объемные стехиометрические образцы Al₁₁Ce₃ и +/-1 мас.% Ce, и ТКЛР каждого из них был измерен в одинаковых условиях. Анализ объемных данных по методу Ритвельда позволил оценить ТКЛР по каждому из трех параметров орторомбической решетки, которая проявляет анизотропное поведение. Результаты измерений ТКЛР тонких пленок и объемных материалов хорошо согласуются. Демонстрируя эффективность данного подхода, можно продолжить поиск более сложных многокомпонентных быстрых материалов на основе Al-сплавов с низким ТКЛР путем комбинаторного синтеза тонких пленок и рентгеноструктурных измерений.

Микроструктуры Al-1,8 - 92,5 ат.% Cu-тонких пленок, полученных методом радиочастотного (13,56 МГц) катодного магнетронного распыления, были исследованы в работе [108] методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Разделение фаз происходит в пленках с номинальным содержанием Al-66,64 ат.% Cu, состоящих из ГЦК-фазы твердого раствора Al, ГЦК-фазы твердого раствора Cu и неожиданной упорядоченной фазы sc Cu₃Al со структурой Cu₃Au и параметром решетки около 0,36 нм.

В работе [109] исследовано влияние Ti и Cr на оптические, электрические и структурные свойства тонких пленок Al изучалось с целью сохранения

высокой отражательной способности тонких пленок Al, но снижения тепловой, а значит и электрической проводимости. Для концентраций Ti и Cr до 15 ат.% отражательная способность при 12050 см^{-1} (830 нм) практически не изменилась, в то время как сопротивление листа линейно увеличивалось с ростом концентрации Ti и Cr. Измерения сопротивления при отжиге показывают, что пленки Al-Ti стабильны до 200°C , а пленки Al-Cr стабильны до 300°C . Выше этих температур происходит фазовое разделение. Для подтверждения этих выводов используются рентгеновская рефлектометрия, рентгеновская дифракция, атомно-силовая микроскопия и обратное рассеяние Резерфорда. Сравнение двух сплавов помогает решить, какая пленка больше подходит для использования в качестве отражающего слоя в стираемых или перезаписываемых оптических устройствах хранения данных.

В работе [110] наноструктурированные покрытия $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ были осаждены методом магнетронного распыления во вращающемся режиме с двумя металлическими мишенями с целью стабилизации высокотемпературных фаз диоксида циркония при комнатной температуре.

Цирконий – технологичный материал, имеющий множество применений, таких как оптические покрытия [111], защитные покрытия при высоких температурах [112-114], термобарьерные покрытия [114], химические сенсоры [115, 116]. Это делает покрытия на основе диоксида циркония очень перспективным (износостойким) материалом для следующих поколений покрытий. ZrO_2 кристаллизуется в трех различных полиморфах в зависимости от температуры и условий давления. Известно, что моноклинная фаза ZrO_2 стабильна при комнатной температуре; тетрагональная фаза стабильна при температуре от 1170 до 2370°C , а область стабильности кубической фазы составляет $2370\text{-}2680^\circ\text{C}$ [112, 117-121].

В тех случаях, когда применение рассматриваемых покрытий предполагает работу в диапазоне температур, при которых происходят фазовые превращения, необходимо стабилизировать высокотемпературную фазу при комнатной температуре. Это связано с тем, что фазовые превращения обычно

сопровождаются объемным расширением на 3-5%, что может привести к возникновению высоких остаточных напряжений и микротрещин, приводящих к отслоению и расслоению покрытий. Фазовая стабилизация ZrO_2 обычно обеспечивается легированием другими оксидами, такими как Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 [112, 117-123].

Известно, что глинозем обладает более высоким модулем Юнга, чем диоксид циркония (390 ГПа, примерно в два раза больше, чем ZrO_2), поэтому стабилизацию тетрагональной фазы диоксида циркония предлагается производить путем формирования жесткой матрицы вокруг кристаллов диоксида циркония, которая вызывает локальное сжимающее напряжение и препятствует механизму мартенситного фазового превращения [124]. Такая матрица выполнена в виде нанокompозитного покрытия, когда нанокристаллы диоксида циркония внедрены в аморфную глиноземную матрицу, или в виде наноламинированной структуры. При этом можно улучшить поведение покрытий при высоких температурах, где важен диффузионный барьер, а также их защиту от коррозии и износа [122, 123, 125, 127].

Для стабилизированного осаждения циркония была показана возможность управления на атомном уровне и добавлением глинозема в циркониевую матрицу. Таким образом, достигалась улучшенная однородность кристаллических фаз в покрытии.

В работе [128] тройные покрытия из циркония и оксида алюминия (ZrO_2 - Al_2O_3) с различным соотношением составов, от чистого циркония до 50% содержания оксида алюминия, были нанесены реактивным напылением из двух мишеней, Zr и Al, в аргоно-кислородных смесях. Далее покрытия отжигались при различных температурах и анализировались при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рис. 11).

Нанокompозитные покрытия ZrO_2 - Al_2O_3 не имели трещин после термоцикла до $T_a = 1173$ К. Однако покрытия с высоким содержанием Al_2O_3 (25-50 ат.%) показали радиальное растрескивание после испытания на

вдавливание по Виккерсу (рис. 12), что свидетельствует о хрупкости покрытия [129].

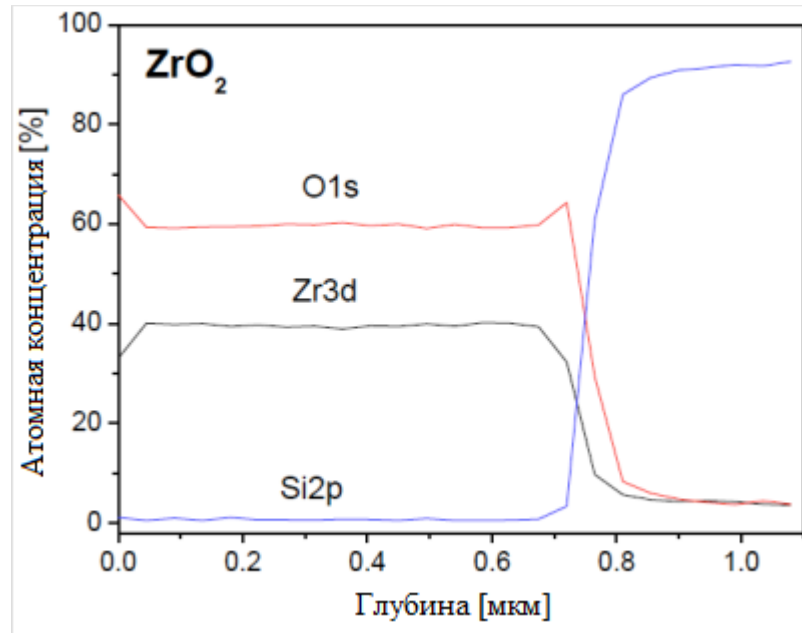


Рисунок 11. РФЭС-профиль глубины покрытий ZrO_2 и $Zr_{17}Al$ после отжига

Высокая устойчивость к растрескиванию покрытий $ZrO_2-Al_2O_3$ с низким содержанием Al_2O_3 (< 25 ат.%) аналогична результатам, представленным Мусил и другие. [130, 131]. Мусил [131] объяснил высокую стойкость к растрескиванию высоким значением $H/E^* \geq 0,1$, высоким упругим восстановлением ($W_e > 60\%$), сжимающим напряжением (в настоящем исследовании покрытия $ZrO_2-Al_2O_3$ имели низкое растягивающее напряжение) и плотной микроструктурой без пустот. Более высокая хрупкость покрытий с высоким содержанием Al_2O_3 еще полностью не изучена и может быть связана с более низким отношением H/E^* по сравнению с покрытиями с низким содержанием Al_2O_3 [130].

Контрольные покрытия ZrO_2 полностью растрескались после отжига до $T_a \geq 1073K$. Растрескивание покрытий ZrO_2 можно объяснить большой

разницей между коэффициентами линейного расширения покрытий $m\text{-ZrO}_2$ ($\alpha = 10,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [132]) и подложки Si ($\alpha = 2,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [133]) и низким $H/E^* = 0,05$ [134] покрытий ZrO_2 .

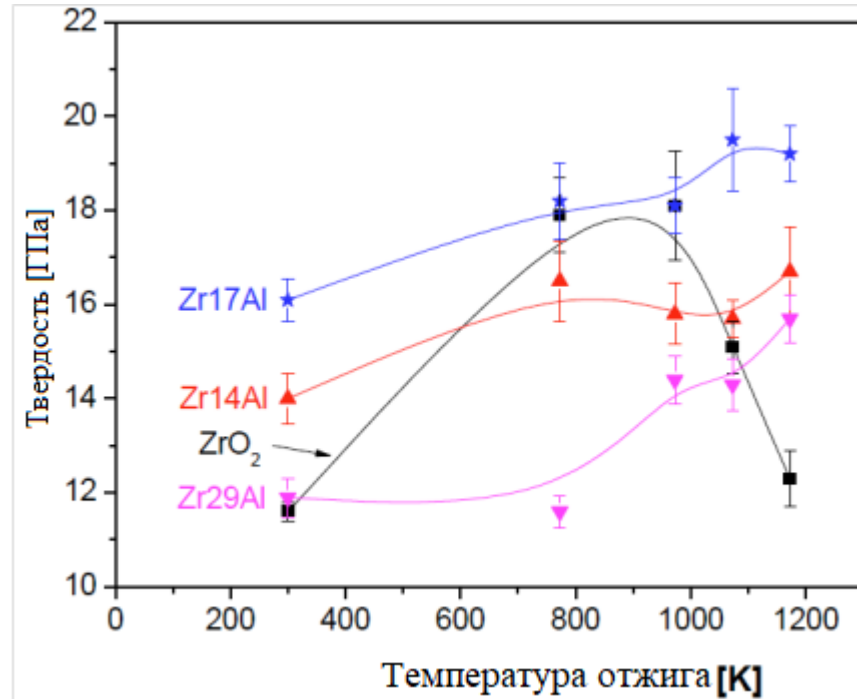


Рисунок 12. Твердость после отжига ZrO_2 и различных покрытий $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (индентор Виккерса, нагрузка 5 мН)

Растрескивание нельзя объяснить превращением $m\text{-ZrO}_2$ в $t\text{-ZrO}_2$, так как $T_a = 1173\text{K}$ намного ниже температуры превращения (1443K). Тот факт, что покрытия $c\text{-ZrO}_2/a\text{-Al}_2\text{O}_3$ не имеют трещин после отжига (хотя фаза $c\text{-ZrO}_2$ имеет более высокий коэффициент линейного расширения, $\alpha = 13,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [132], по сравнению с $m\text{-ZrO}_2$), свидетельствует о высокой стабильности покрытия $c\text{-ZrO}_2/a\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Самоотверждение и структурные изменения покрытий при отжиге свидетельствовали о том, что покрытия после осаждения находились в метастабильном состоянии из-за недостаточной температуры осаждения. При отжиге покрытия полностью сегрегировались в структуру $c\text{-ZrO}_2/a\text{-Al}_2\text{O}_3$. Хотя

поведение нанокompозитных покрытий $ZrO_2-Al_2O_3$ при высоких температурах до сих пор полностью не изучено, результаты исследования показывают очевидный потенциал Al_2O_3 в улучшении стабильности структуры $ZrO_2-Al_2O_3$. Это происходит, несмотря на то, что покрытие было осаждено при температуре ниже температуры, предсказываемой для полной сегрегации фаз ZrO_2 и Al_2O_3 [135].

Результаты дальнейших исследований опубликованы в [136]. Покрытия $ZrO_2-Al_2O_3$ осаждались на плавающую подложку при температуре $370^\circ C$. Различные составы покрытий – от чистого диоксида циркония до 50 ат.% глинозема – осаждались методом реактивного импульсно-постоянного магнетронного распыления с использованием мишеней из Zr и Al диаметром 51 мм. Покрытия имели структуру твердого раствора Zr-Al-O, состоящую из наноразмерных зерен кубического ZrO_2 (20 ± 5 нм) с распределенными внутри них катионами алюминия. Осажденные покрытия были отожжены до $1350^\circ C$, а их структурные изменения изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и измерения твердости по Виккерсу. Наблюдались два экзотермических отжига. Первое событие возникло при $700-750^\circ C$, и было связано с сегрегацией алюминия к границам зерен и формированием нанокompозит- ZrO_2 / аморфного- Al_2O_3 . Второе событие проявилось при $1000-1200^\circ C$, и было связано с укрупнением («созреванием Оствальда») зерен ZrO_2 . Твердость покрытия после первого события стабилизировалась на уровне $19,5 \pm 1,1$ ГПа из-за сегрегации, препятствующей росту зерен. Однако, после второго цикла ДСК покрытия наблюдался только один острый эндотермический пик превращения при начальной температуре $1060 \pm 5^\circ C$. Это было связано с ростом зерен, сопровождающимся переходом диоксида циркония из кубической фазы в моноклинную фазу.

1.4. Основные методы определения термического коэффициента линейного расширения

Металлургические операции при повышенных температурах, такие как операции, связанные с затвердеванием и/или механической деформацией, могут быть подвержены критическому влиянию термических напряжений и деформаций, возникающих в результате расширения и сжатия материала в зависимости от температуры. С ростом применения компьютерных моделей процессов для этих операций возрастает потребность в количественных данных о коэффициенте теплового расширения конкретного металла или сплава при соответствующих температурах. Наличие данных о коэффициенте теплового расширения при повышенных температурах становится ключевым вопросом.

В работе [137] представлен краткий обзор некоторых источников доступных данных по коэффициенту теплового расширения, включая как опубликованную информацию, так и значения в электронных базах данных. Чистые металлы, как представляется, хорошо охарактеризованы вплоть до температуры плавления, но данные по сплавам при очень высоких температурах часто ограничены.

Наиболее полный опубликованный сборник данных по тепловому расширению состоит из двух томов, выпущенных Центром исследования теплофизических свойств Университета Пердью в штате Индиана, США. Один из них посвящен неметаллическим твердым телам [138], а другой - тепловому расширению металлических элементов и сплавов [139]. Они являются частью 13-томной серии под названием «Теплофизические свойства материи» под редакцией Тулукиана и Хо [140], которая включает соответствующие сборники данных по теплопроводности, диффузии, излучению, удельной теплоемкости и вязкости. Ранее они выпускались в несколько ином формате [141] с отдельными томами, посвященными различным классам высокотемпературных материалов.

Том, посвященный расширению металлов [139], охватывает 64 элемента, 94 интерметаллических соединения, 125 бинарных сплавов и 70 групп

многокомпонентных сплавов, с обширной системой указателей для поиска соответствующего материала. Во всех случаях дается ссылка на оригинальную статью, содержащую данные, и, при необходимости, приводятся сведения о химическом составе, термической обработке и т.д. используемого образца, а также указывается тип используемой методики измерения.

Изучение диапазонов температур, для которых приведены значения теплового расширения, показывает, что при приближении к температуре плавления имеется очень мало данных, за исключением некоторых чистых металлов.

Определение коэффициента теплового расширения требует измерения двух физических величин, смещения и температуры, для образца материала, который подвергается соответствующему термическому циклу. Изучение литературы показывает, что было использовано множество различных экспериментальных подходов. Некоторые из них являются абсолютными методами, в то время как другие – относительными методами, использующими эталонный материал.

О разнообразии этих методов можно судить по различным способам измерения смещения. Были использованы различные варианты механической передачи смещения на датчики температуры окружающей среды. Бесконтактные методы включают формирование оптических изображений и дифракционных картин от поверхности образцов. Пучки рентгеновских лучей, нейтронов или электронов дифрагировали от плоскостей кристаллической решетки для измерения увеличения расстояния между атомами. Кроме того, для количественной оценки расширения использовались тензометрические датчики, методы измерения емкости и микроскопы высокого разрешения [137].

Эти методы описаны ниже, с особым акцентом на те, которые позволяют проводить измерения при повышенных температурах.

1.4.1. Механическая дилатометрия

Одним из старейших и наиболее часто используемых методов измерения теплового расширения является механическая дилатометрия. Смещение, возникающее в образце при повышении температуры, механически передается на датчик, расположенный вдали от нагрева, в результате чего получается график зависимости смещения от температуры, на основании которого можно рассчитать ТКЛР.

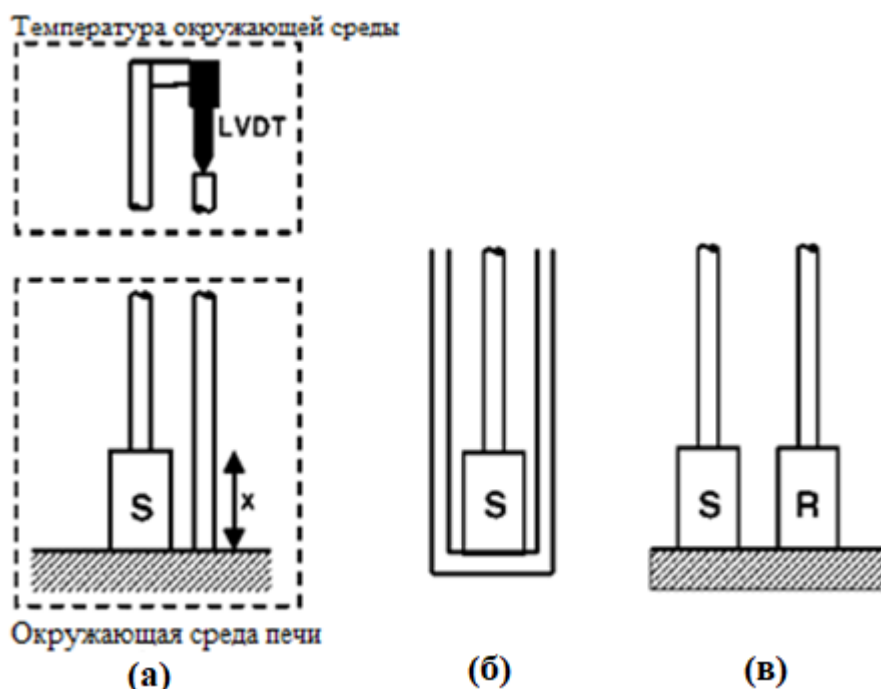


Рисунок 13. Механические дилатометры для измерения теплового расширения образца, S: (а) двойной толкатель, (б) трубка и толкатель, (в) дифференциал с эталонным образцом, R

Наиболее распространенной схемой является дилатометр с толкающим стержнем [142-144], который был включен в ряд стандартов. Образец помещается в печь или другую контролируемую температурную среду. Два стержня, соприкасающиеся с противоположными гранями образца,

выравниваются бок о бок, параллельно направлению расширения (рис. 13(а)). Стержни выдвигаются из температурной среды к датчику смещения, например, линейному дифференциальному трансформатору (LVDT), который поддерживается при температуре окружающей среды. Он измеряет относительное смещение стержней при изменении температуры образца. Особенно удобно, когда один из стержней имеет форму закрытой трубы (рис. 13(б)), в которой находится образец, а другой проходит по оси трубы и упирается в противоположную поверхность образца. При расширении образца он толкает центральный стержень вдоль оси трубки, поэтому относительное перемещение может быть измерено.

Во время расширения образца части стержней, находящиеся внутри печи, также нагреваются и расширяются. Однако, если температурный профиль идентичен в обоих стержнях, этим эффектом можно пренебречь, за исключением расширения той части более длинного стержня (или трубы), которая соответствует длине образца, расстояние x на рис. 13(а). Добавление этого расширения к измеренному смещению на датчике дает расширение образца. Величина, на которую увеличивается расстояние x , может быть определена путем калибровки прибора с образцом эталонного материала, для которого характеристики расширения хорошо известны.

На практике расширение двух тяговых стержней не совсем одинаково. Следовательно, необходимо учитывать изменения длины компонентов этого передаточного механизма, которые могут возникать в результате теплового расширения, фазовых изменений или реакции на напряжение (упругая, пластическая или деформация ползучести). Следовательно, точность прибора в решающей степени зависит от материала, выбранного для изготовления толкающих стержней. Одним из наиболее подходящих является стекловидный кремнезем [144], поскольку в аморфном состоянии этот материал имеет очень низкий коэффициент теплового расширения порядка $0,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Для высокотемпературного использования требуются стержни из глинозема [145] либо в монокристаллической форме (сапфир), либо в спеченном

поликристаллическом состоянии. При температуре выше 1600°C экстремальные условия требуют использования мелкозернистого изотропного графита. Во всех случаях труба и толкатель должны быть изготовлены с идентичной ориентацией из одной и той же партии материала.

Используемая печь должна быть достаточно длинной, чтобы создать равномерную температуру внутри образца. Обычно рекомендуется равномерная скорость нагрева менее $3^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ [143], и при проведении калибровки с эталонным материалом следует применять идентичный темп нагрева. Какой бы темп нагрева ни использовался, необходимо внимательно отнестись к расположению термодпар, чтобы они регистрировали фактическую температуру образца. Для измерения высоких температур в дилатометрах приходится использовать пирометры.

Многие дилатометры устанавливаются горизонтально, т.к. это обеспечивает лучшую равномерность температуры в печи. В этих случаях к толкателю прикладывается небольшая прижимная сила для обеспечения хорошего контакта между образцом и толкателями. Это особенно важно, когда измерения должны проводиться при охлаждении, т.к. существует опасность потери контакта при сжатии компонентов. В отличие от этого, компоненты вертикального дилатометра могут оставаться в контакте под собственным весом, что может происходить за счет более низкого температурного градиента в образце из-за конвекционных токов в печи.

Для измерения расширения образцов, подвергающихся спеканию [146] до 1500°C с точностью до 1 мкм использовался вертикальный дилатометр. В некоторых случаях измерение проводилось до температуры, при которой образец был частично расплавлен. Для предотвращения чрезмерного давления толкателя на образец использовалась специальная система противовесов. Калибровка проводилась с монокристаллом сапфира, чтобы исключить любой вклад от теплового расширения алюминиевого толкателя и трубки.

При использовании идеальных образцов, как правило, возможно измерить ТКЛР с точностью около $\pm 1-2\%$ [144] с помощью дилатометрии.

Однако погрешности будут возрастать по мере приближения к температуре плавления образца из-за эффектов размягчения и потенциальных проблем с контактами между образцом и толкающим стержнем.

1.4.2. Оптические методы

Изменения размеров образца при повышении температуры могут быть измерены оптически с помощью методов, которые можно разделить на три основные категории. Первая включает в себя создание изображения образца или его соответствующих частей и определение пространственного перемещения либо концов, либо некоторых четко определенных меток по длине. Для этого обычно требуется, чтобы оптический путь был перпендикулярен направлению перемещения. Примерами этого метода являются так называемый метод сдвоенного телемикроскопа и различные оптические компараторы. Вторая группа основана на оптических интерференционных измерениях и принципиально отличается от первой тем, что оптический путь параллелен измеряемому направлению смещения. Вычисляя разность путей между лучами, отраженными от противоположных поверхностей образца, можно определить смещение в зависимости от длины волны используемого света. Третья группа использует спекл-интерферометрию и, таким образом, полагается на формирование интерференционной картины на поверхности самого образца, изменения в этой картине затем позволяют рассчитать смещение.

1.4.2.1. Оптическая визуализация

Один из самых простых оптических методов заключается в использовании образца с подходящими мишенями, которые смещаются относительно друг друга при нагревании образца. Затем изображения этих

мишеней просматриваются в направлении, перпендикулярном измеряемому смещению. Этот метод называют оптическим компаратором или методом двойного телемикроскопа [147-149].

Образцы, которые обычно имеют цилиндрическую форму, нагреваются в обычной печи. Если образец является проводящим, то для нагрева можно также использовать прохождение электрического тока непосредственно через образец [150]. Подходящие смотровые отверстия должны быть встроены как в печь, так и в любую камеру, в которых находится образец, чтобы мишени оставались видимыми в течение всего испытания.

Применяются различные мишени, включая углубления, канавки и отверстия, обработанные образцы, проволоки или штифты, прикрепленные к поверхности образца, или даже два конца самого образца. Освещение мишеней может быть либо спереди, так чтобы отраженный свет формировал изображение, либо сзади, так чтобы создавался эффект силуэта. При более высоких температурах яркий свет, испускаемый самим образцом, можно рассматривать на темном фоне – это позволяет проводить измерения при температуре до 3000°C [149].

Измерение смещения мишеней можно проводить с помощью двух телемикроскопов с большим увеличением (например, 50x), соединенных через рамку из материала с низким коэффициентом расширения, такого как инвар, который поддерживается при постоянной температуре вне печи. Затем смещение можно определить с помощью микрометрических окуляров, предварительно измерив начальное разделение мишеней до нагрева. В качестве альтернативы, оправа микроскопа может быть повернута для просмотра эталонной шкалы постоянной температуры, расположенной вне печи, чтобы можно было записать абсолютную длину при каждой температуре. Вариации этого метода включают использование фотодиодов [151] или прибора с зарядовой связью (ПЗС) [152], на которые проецируется изображение мишеней, чтобы автоматизировать процесс.

Наилучшие результаты получаются, когда часть образца между

мишенями имеет одинаковую температуру или когда распределение температуры в этой области может быть определено количественно. Поскольку этот метод не зависит от сравнения с тепловым расширением эталонного материала, он представляет собой абсолютную методику измерения коэффициента теплового расширения. Точность смещения оценивается в ± 2 мкм, таким образом, для образца длиной 50 мм, расширяющегося на 2% своей длины (т.е. на 1 мм), погрешность составит $\pm 0,2\%$ от изменения длины [149].

1.4.2.2. Оптическая интерференция

Расстояние между двумя точками образца можно измерить по количеству длин волн света, проходящих параллельно направлению смещения. Методы оптической интерференции для измерения теплового расширения включают интерферометры Физо, Фабри-Перо и поляризационные интерферометры на основе лазера [148, 153, 154]. Хотя основополагающие концепции достаточно просты, необходимое оборудование, тем не менее, является сложным и дорогостоящим. Однако, используя сложную аппаратуру, можно добиться высокой точности при использовании этих абсолютных методов. Точность может быть значительно выше, чем при механической дилатометрии [155].

Схема работы следующая. Образец S помещается между двумя оптическими плоскостями A и B, которые раздвигаются по мере расширения образца. Когерентный монохроматический свет отражается от нижней поверхности верхней плоскости (которая прозрачна) и верхней поверхности нижней плоскости, и эти два луча интерферируют либо конструктивно, либо деструктивно в зависимости от расстояния x . Альтернативное расположение позволяет использовать относительный метод, в котором используется эталонный образец R, который действует как нижняя отражающая поверхность, а оптическая плоскость поддерживается либо образцом в форме кольца, либо тремя отдельными образцами исследуемого материала. В этом случае изменение расстояния x , которое измеряется с помощью интерференции,

является разностью расширения данного материала по отношению к эталонному.

Образец и оптическая система размещаются внутри подходящей нагревательной системы, такой как печь (или криостат, если требуются низкотемпературные свойства). Использование вакуумной камеры означает, что система дает абсолютные значения смещения, т.к. не требуется поправка на влияние показателя преломления атмосферы на длину волны света. С другой стороны, присутствие газа низкого давления способствует передаче тепла от стенок печи к образцу, что позволяет ускорить скорость нагрева.

1.4.2.3. Интерферометрия со спекл-шаблоном

Когда два когерентных, коллимированных лазерных луча направляются на поверхность, на самой поверхности создается особый тип интерференционной картины. Это известно как эффект «спекл». Было показано [156], что эта картина изменяется, когда поверхность, на которой она создается, деформируется в своей плоскости. Локберг и другие [157] использовали спекл-интерферометрию для качественного изучения деформации образцов, нагретых до 1700°C. Телевизионная камера записывала разные режимы работы образцов при различных температурах. Телевизионная камера записывала кадры при различных температурах и вычитала исходный узор, полученный при температуре окружающей среды.

Об измерении коэффициентов теплового расширения с помощью этого метода сообщили Ким и другие [158]. В этой работе рисунок, сформированный двумя лазерными лучами на поверхности образца из инконеля, регистрировался ПЗС, в то время как образец нагревался прохождением электрического тока. При каждой температуре рисунок, полученный на образце, вычитался из исходного эталонного образца в цифровом формате. Границы полученного рисунка использовались для расчета теплового расширения. Несмотря на то, что эксперимент проводился на воздухе, данные о расширении были

зарегистрированы при температуре до 1200°C.

1.4.3. Дифракционные методы

Измерения параметра кристаллической решетки материала при различных температурах могут быть использованы для расчета коэффициента теплового расширения. Это может быть осуществлено путем дифракции волн от плоскостей кристалла, и большая часть этих исследований была основана на дифракции рентгеновских лучей [159, 160]. Образец в виде порошка, поликристаллической проволоки или вращающегося кристалла помещается в подходящую печь. Затем на образец направляется пучок монохроматических рентгеновских лучей, и углы, под которыми пучок рассеивается, регистрируются либо с помощью цилиндрической пленки, окружающей образец (камера Дебая-Шеррера), либо путем измерения интенсивности пучка в зависимости от угла с помощью дифрактометра. Расстояние между кристаллическими плоскостями может быть рассчитано по углу и длине волны с помощью соотношения Брэгга. Повторив этот процесс при другой температуре, можно рассчитать расширение кристаллической решетки. Некоторые исследователи [161] сообщили об измерениях при температурах, приближающихся к 1200°C, с помощью рентгеновской дифракции.

Этот метод особенно подходит для небольших образцов и в тех случаях, когда исследуемый материал очень хрупкий. Для анизотропных материалов также можно определить изменение расширения с различными направлениями в кристаллической решетке [161-164]. Потенциальным недостатком является тот факт, что метод не измеряет непосредственно увеличение параметра решетки, а полагается на вычитание двух отдельных измерений этой величины. Поскольку эти два измерения будут очень близки, процентная ошибка в тепловом расширении будет намного больше, чем в параметре решетки. Точное измерение температуры маленького образца и устранение температурных

градиентов также затруднено. Некоторые специалисты пытались измерить температуру путем проведения дифракции на эталонном материале с известными характеристиками расширения [165], который можно смешать с исследуемым материалом, если он находится в виде порошка.

Следует также отметить, что измерения расширения параметра решетки не обязательно соответствуют макроскопическому расширению объемного материала. При более одной фазе макроскопическое расширение может быть вызвано изменениями в пропорциях присутствующих фаз, а также изменениями в кристаллической решетке фаз, регистрируемыми рентгеновской картиной. Если присутствует жидкость, то очевидно, что дифракция от этой фазы не будет происходить из-за отсутствия регулярной атомной структуры. Более того, при высоких температурах на макроскопическое расширение будет влиять не только увеличение параметра решетки, но и увеличение равновесной концентрации вакансий. Например, разница между коэффициентом теплового расширения основной массы и решетки оценивается приблизительно в $1,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ для меди при температуре плавления [166], что представляет собой процентную ошибку около 6%.

Недавно разработанная методика [167] использует быстрый нагрев с помощью инфракрасного точечного нагревателя, который направляется на поликристаллический образец, удерживаемый на специально разработанном столике. Утверждается, что в этой системе нагревается и расширяется только образец, а не ступень, что позволяет лучше выровнять образец в рентгеновском пучке.

1.5. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач работы

По результатам проведенного в настоящей главе анализа литературных источников можно сделать следующие основные выводы, связанные с исследованием теплового расширения Al-Cu-Li сплавов, сталей и композитных покрытий:

1. ТКЛР материалов изделий, работающих в условиях воздействий различных факторов (термоциклирование, деформации, радиация и другие), является их важнейшей характеристикой.

2. Разделение фаз, происходящее в сплаве или композите при нагреве, приводит к трансформации микроструктуры.

3. Возникновение разделения фаз приводит к изменению ТКЛР.

4. Зависимость ТКЛР от размера кристаллитов обоснованно доказана за счет исключения интерференции эффектов пористости, предпочтительной ориентации, остаточных напряжений и микроструктурных изменений.

5. ТКЛР материала с размером зерна в нанометровом диапазоне, как правило, будет заметно больше, чем ТКЛР его обычного крупнозернистого аналога.

6. Зависимость ТКЛР от размера кристаллитов дает возможность модифицировать ТКЛР тонкой пленки за счет модификации ее микроструктуры.

7. У материалов с анизотропным ТКЛР появление кристаллографической текстуры влияет на макроскопический ТКЛР.

8. В отличие от дилатометрии дифракционные методы определения ТКЛР не зависят от пористости.

В соответствии с вышеизложенным **цель** работы заключается в получении закономерностей влияния температуры Al-Cu-Li сплавов, трип-сталей и композитных покрытий ZrO_2/Al_2O_3 на их структуру, морфологию, элементный и фазовый состав, свойства и определении численных значений температурнозависимого ТКЛР.

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

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

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

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

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

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

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

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы примененные в исследовании

Данная работа выполнялась в рамках грантов Российского научного фонда (грант № 23-49-00098 и грант № 22-19-00330) и Китайского фонда естественных наук (52261135538). Материалы, используемые в данном исследовании, выбирались в соответствии с заданиями к указанным грантам. В качестве образцов использовали пластины размером 20x7x3 мм следующих материалов:

- сплавы системы Al-Cu-Li 1441, В-1461, В-1469, В-1480 и В-1481, содержание основных легирующих элементов (Cu и Li), которые приведены в табл. 2; листы сплавов получали прокаткой на ОАО «КУМЗ», затем их подвергали термообработке: закалке с охлаждением в холодной воде, правке и одноступенчатому, двухступенчатому или трехступенчатому искусственному старению;

- холоднокатаные с обжатием 20% образцы трип-стали ВНС9-Ш и стали 20Х15АНЗМД2;

- для исследования ТКЛР покрытий использовали композитные покрытия ZrO_2/Al_2O_3 , получаемых на подложке из сплава NCX750 реактивным магнетронным распылением катодов из Zr и Al.

Диоксид циркония ZrO_2 выбран потому, что хорошо изучен и обладает целым комплексом уникальных свойств. Он широко используется во многих областях огнеупорной и механической обработки, включая ядерные реакторы, аэрокосмические турбины, тигли и печи.

ZrO_2 является материалом с развитым полиморфизмом (m, t, c), обусловленным поливалентностью самого циркония (0, +1, +2, +3, +4) с высокой температурой плавления (2953 К), большой стойкостью к окислению, термостабильностью, традиционно используемой Y-стабилизированной

кубической фазой и др. Однако, на практике пригодность ZrO_2 для ряда применений затруднительна, так как данный материал испытывает несколько структурных превращений (кубическая фаза, тетрагональная фаза, моноклинная фаза и аморфная структура) в зависимости от температуры [168], что весьма интересно с позиций задач, решаемых в данной работе.

Al_2O_3 также широко и эффективно применяется в различных изделиях, например при создании слоистых теплозащитных покрытий в аэрокосмической промышленности. Отработку методик формирования композитных покрытий на модернизированной установке проводили при напылении CrN/CrAlN и CrAlN/Ag.

2.2. Установка магнетронного напыления

Как указывалось ранее, к настоящему времени нанесение покрытий магнетронным распылением получило широкое распространение благодаря постоянному совершенствованию магнетронных распылительных систем, применение которых позволяет получать широкий спектр возможностей по нанесению качественных покрытий различного типа и назначения. Лабораторные установки напыления обычно многофункциональны, обеспечивают возможность изменение схем и режимов проведения процессов модификации поверхности и нанесения покрытий, часто в значительной степени автоматизированы.

Исследования по напылению всех покрытий в рамках темы данной диссертации проводились на созданной нами на кафедре «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» Института № 11 МАИ установке магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М, оснащенной четырьмя прямоугольными магнетронами и протяженным ионным источником с анодным слоем с линейной плотностью ионного тока $i = 2 \text{ mA/cm}$ и энергией ионов порядка $E \sim 1.2 \text{ кэВ}$. Наличие

ионного источника позволяет проводить с его помощью подготовку поверхности подложек и ионное ассистирование процессу напыления.



Рисунок 14. Установка магнетронного напыления с замкнутым полем УВМ-700-4М

Камера установки из нержавеющей стали дверная, размер дверного проема 700x800 мм, глубина камеры 700 мм. Подобные размеры позволяют использовать магнетроны высотой до 780 мм. В центре верхней стенки камеры имеется ввод вращения, позволяющий обеспечить вращение образцов со скоростью 0,5-12 об/мин.

Общий вид установки представлен на рис. 14.

Установка имеет стандартную для такого типа оборудования вакуумную систему. Предварительная откачка камеры до давления $1,5 \cdot 10^{-1}$ Па производится последовательно соединенными двухроторным вакуумным насосом ДВН-50 и форвакуумным насосом НВР16Д с номинальной скоростью откачки 16,6 л/сек. Высоковакуумная откачка камеры установки до рабочего

давления $5,0 \cdot 10^{-4}$ Па производится диффузионным насосом с охлаждением ловушки жидким азотом.

Тип охлаждения элементов установки активный, при помощи постоянной циркуляции потока воды.

Подача рабочего или реакционного газа в рабочую камеру установки осуществляется через ионный источник с помощью многоканального натекателя.

На рис. 15 приведена используемая в работе схема процесса магнетронного со-распыления двух отдельных моноэлементных катодов (Zr чистотой 99,5% и Al чистотой 99,8%), различающиеся геометрическими размерами.

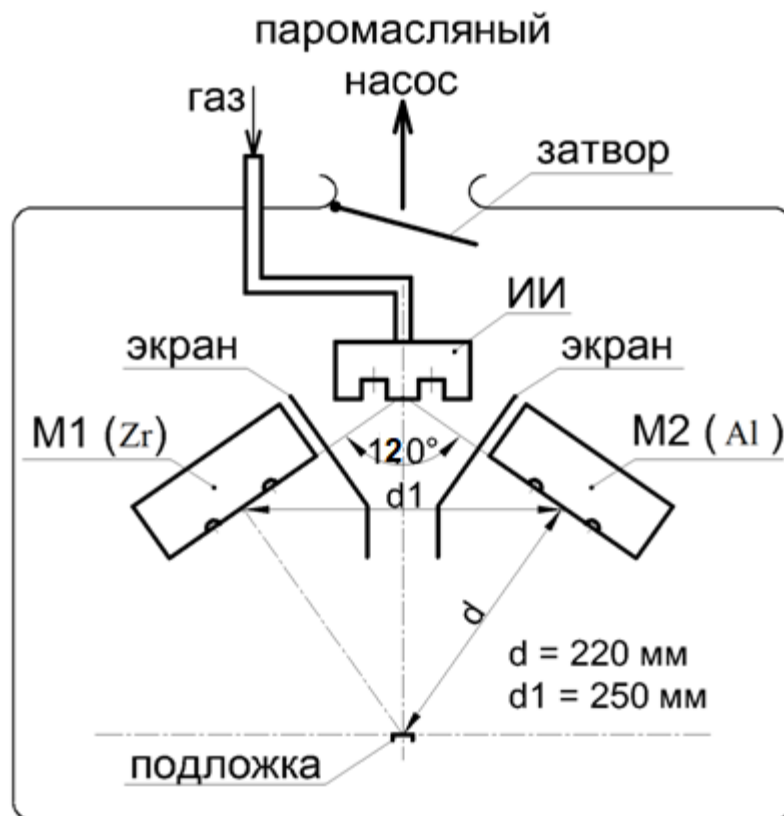


Рисунок 15. Схема напыления покрытий ZrO_2/Al_2O_3

Протяженные планарные магнетроны с размером обеих мишеней $273 \times 112 \times 10$ мм были вертикально размещены в камере на дистанции мишень-подложка $d = 220$ мм и мишень-ионный источник $d_1 = 250$ мм и под углом друг к другу 30° к заземленной подложке (рис. 15). Оптимальный монтаж экранов проводили по результатам напыления покрытий CrN/CrAlN и CrAlN/Ag.

Образцы перед напылением полировали до 1 мкм алмазной суспензией и очищали ультразвуковой ванне в бензине в течение 10 мин, затем устанавливали в камере и проводили ее откачку до давления $5,0 \cdot 10^{-4}$ Па. Затем образцы очищали с помощью ионного источника в течение 20 минут при $P_{Ar} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ Па при расходе $Ar = 6,5$ см³/мин после чего ионный источник отключали и проводили напыление покрытий ZrO₂/Al₂O₃ в аргоно-кислородной (20% O₂) смеси в течение 360 минут. Распыление Zr проводили в режиме постоянного тока со стабилизацией по току 4 А, а распыление Al проводили в среднечастотном режиме при 40 кГц, токе 5 А и коэффициенте заполнения $T = 80\%$ со стабилизацией по напряжению.

2.3. Методы исследования теплового расширения

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

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

$$a_{t_i} = (\lambda / 2 \sin \theta) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} . \quad (5)$$

Для определения величин ТКЛР для кристаллов с тетрагональной, гексагональной и ромбической решетками необходимо получить экспериментальные данные о температурных зависимостях межплоскостных расстояний для двух атомных плоскостей – в случае тетрагональной и гексагональной решеток, и для трех плоскостей – в случае ромбической решетки. Поэтому, для каждой температуры находили значения периодов решетки «а» и «с» для тетрагональной и гексагональной решеток, и «а», «b», «с» для ромбической решетки с помощью решения соответствующих систем уравнений, из соответствующих данной кристаллической решетки квадратичных форм:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{тетрагональная решетка,} \quad (6)$$

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

Величины ТКЛР ($\alpha_{t_1 - t_2}$) определяли методом наименьших квадратов для интервала температур $t_1 - t_2$, для которого соблюдалась линейная температурная зависимость периодов решетки (рис. 16 – пример для сплава В-1469).

Модуль определялся методом регрессии на прямолинейном участке.

2.4. Испытание образцов из алюминий-литиевых сплавов

Испытание образцов из алюминий-литиевых сплавов проводились на испытательной машине Zwick/Roell KAPPA 50DS, оборудованной датчиком силы классом точности 0,5 и датчиком измерения деформации makroXtens с расчетной длиной 50 мм.

Скорость перемещения активного захвата на упругом участке составляла 2 мм/мин с последующим переключением на 5 мм/мин после определения условного предела текучести.

Механические свойства при растяжении при комнатной температуре определяли по ГОСТ 1497 и ГОСТ 11701.

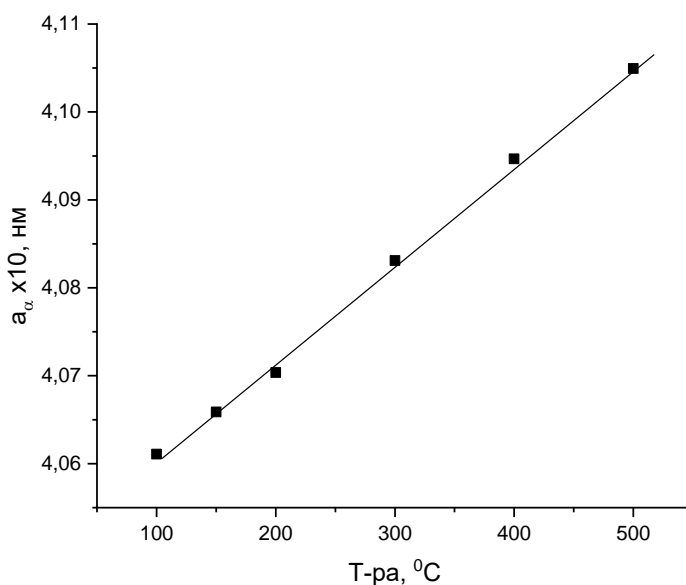


Рисунок 16. Зависимость периода решетки от температуры рентгеновской съемки для рефлекса (111) сплава В-1469

2.5. Исследование свойств образцов

Толщину покрытий измеряли интерферометрическим методом по сформированному на образце уступу с помощью бесконтактного профилометра MicroXAM-100 3D (США).

Шероховатость исследовали с помощью конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ Al-Cu-Li СПЛАВОВ

3.1. Исследование элементного и фазового состава сплавов системы Al-Cu-Li

Сплавы системы Al-Cu-Li широко применяются в аэрокосмической технике благодаря уникальному сочетанию таких свойств как низкая плотность и высокие показатели удельной прочности и жесткости [169]. Каждый массовый процент лития снижает плотность на 3% и увеличивает модуль Юнга на 5% [170]. Кроме непосредственного использования сплавов с литием в качестве авиационного материала в работах ВИАМ [171,172] развито новое направление исследований, направленных на создание нового поколения слоистых стеклоалюмопластиков (СИАЛов) на базе Al-Cu-Li сплавов. При этом для сплавов с литием важной проблемой является анизотропия механических свойств и охрупчивание при длительных низкотемпературных нагревах, что стимулировало создание 3-го поколения сплавов с увеличенным отношением Cu/Li по сравнению со сплавами 2-го поколения, а также микролегированных Ag и Zn.

Одним из важнейших требований к материалам авиационной техники является стабильность механических свойств на весь период их службы [173]. На практике это означает 20 лет стабильности даже при несколько более высоких температурах (50-100°C). Для Al-Li сплавов, содержащих более 1,7 мас.% Li, это трудно достигнуть, особенно в недостаренном состоянии. Для двойных сплавов с 2,5% Li за время выдержки 1000 час при 100°C на 10% увеличиваются напряжения течения и на 43% снижается вязкость [174]. Аналогичные эффекты имеют место и для тройных сплавов систем Al-Cu-Li, Al-Mg-Li и четверных сплавов Al-Cu-Mg-Li. В работе [175] исследовали влияние легирования Mg и Cu на изменение механических свойств в результате

выдержки при 70°C, 1000 часах, и фазовую стабильность двойного сплава Al-1,7Li. Исследования структуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что при выдержке происходит выделение дисперсных частиц δ' -фазы в двойных Al-1,7Li сплавах, смеси δ' -фазы и зон Гинье-Престона (ГП) в Al-1,7Li-Cu сплавах.

Для расчетов анизотропии прочностных и упругих свойств, а также прогнозирования термической стабильности Al-Li сплавов необходимо иметь информацию о количественном соотношении интерметаллидных фаз в сплавах. В работе [176,177] представлены основные уравнения для количественных расчетов фазового состава и изменений объемных и линейных размеров алюминиевых сплавов в результате реакций растворения/выделения связанных с термообработкой.

Элементы, образующие твердые растворы замещения являются основными легирующими компонентами термоупрочняемых алюминиевых сплавов, ограниченные температурной зависимостью растворимости в твердом состоянии (рис. 17). Они могут расширять, или сжимать решетку, в зависимости от размеров атомов относительно размера атома алюминия, а также электронного фактора и валентности. Действительно, расширение или сжатие почти линейно связано с концентрацией в твердом растворе конкретного растворенного атома (закон Вейнгарда). Из элементов чаще всего присутствующих в алюминиевых сплавах только магний в растворе расширяет решетку.

Относительное изменение параметра решетки в зависимости от концентрации легирующих элементов в атомных процентах представлено на рис. 18. При рассмотрении концентрационных зависимостей в атомных процентах видно, что сужение решетки в результате растворения меди несколько выше, чем расширение при растворении магния. При первом приближении эффект от растворения разных компонентов в тройных и более сложных системах складывается аддитивно.

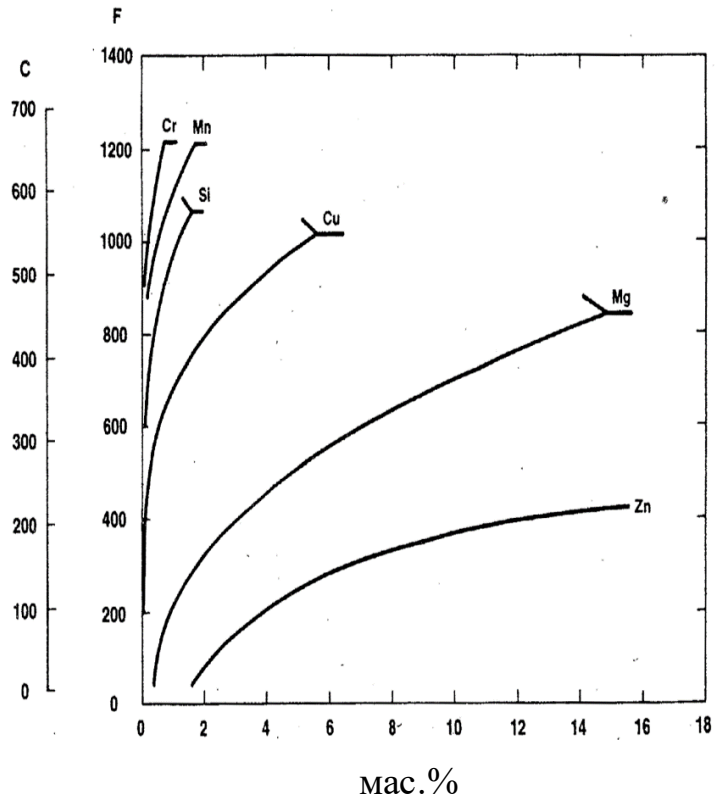


Рисунок 17. Пределы растворимости легирующих элементов в Al

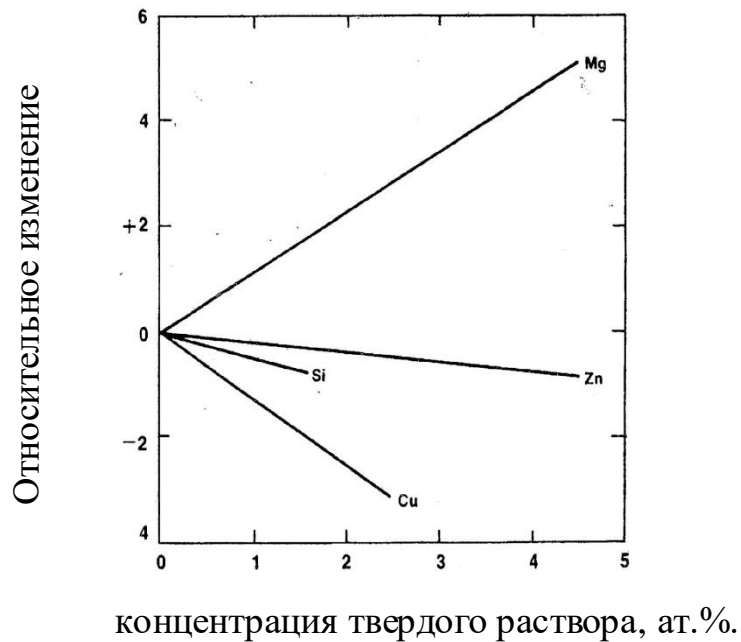


Рисунок 18. Зависимость относительного изменения параметра решетки твердого раствор Al от концентрации легирующего элемента в ат. %

Необходимо принять во внимание, то, что на изменение плотности и удельного объема при изменении состава твердого раствора влияет не только изменение параметра решетки, но также замещение легирующим элементом с атомным весом отличным от алюминия. Зависимость удельного объема, V , однофазного твердого раствора на основе алюминия может быть рассчитана следующим образом:

$$V = \frac{N_A a_\alpha^3}{An}, \quad (7)$$

где V – удельный объем при 25°C, см³/г; N_A – число Авогадро $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; a – параметр решетки при 25°C, см; A – атомный вес; n – число атомов на элементарную ячейку = 4.

Для чистого Al: $a_{Al} = 4,04958 \cdot 10^{-8}$ см; $A_{Al} = 26,98$; $V_{Al} = 0,3706$.

Для двойного твердого раствора:

$$a_\alpha = a_{Al} + \frac{\Delta a_\alpha}{\Delta y} y, \quad (8)$$

где $\frac{\Delta a_\alpha}{\Delta y}$ – изменение параметра решетки на 1 ат.% примеси, см/ат.%; y – концентрация твердого раствора, ат.%.

$$A = \frac{yA_B + (100 - y)A_{Al}}{100}, \quad (9)$$

где A – атомный вес растворителя; A_B – атомный вес растворенного элемента.

Изменение удельного объема твердого раствора относительно удельного объема чистого алюминия равно:

$$\frac{\Delta V}{V_{Al}} = \frac{V_S - V_{Al}}{V_{Al}}, \quad (10)$$

где V_S – удельный объем твердого раствора.

Подставляя (7), (8), (9) → (10) получаем:

$$\frac{\Delta V}{V} = 40,627 \frac{\left(a_{Al} + \frac{\Delta a}{\Delta y} y\right)^3}{yA_B + (100 - y)A_{Al}} - 1. \quad (11)$$

Значения факторов растворенных веществ приведены в табл. 2:

Таблица 2.

Значения наклона зависимости Вегарда для различных легирующих элементов

Элемент	A_B	$\Delta a/\Delta y$
Mg	24,305	$+4,7 \cdot 10^{-11}$
Cu	63,456	$-5,0 \cdot 10^{-11}$
Si	28,086	$-1,8 \cdot 10^{-11}$
Zn	65,38	$-0,75 \cdot 10^{-11}$
Mn	54,938	$-6,6 \cdot 10^{-11}$
Cr	51,996	$-10,0 \cdot 10^{-11}$

На рис. 19 показана зависимость относительного изменения линейных размеров твердого раствора от концентрации легирующего элемента для различных веществ до максимальной растворимости в бинарном твердом растворе при соответствующей эвтектической температуре.

Приведенные ниже соотношения применимы только к однофазному твердому раствору. При растворении нескольких элементов объемные и размерные эффекты аддитивно складываются.

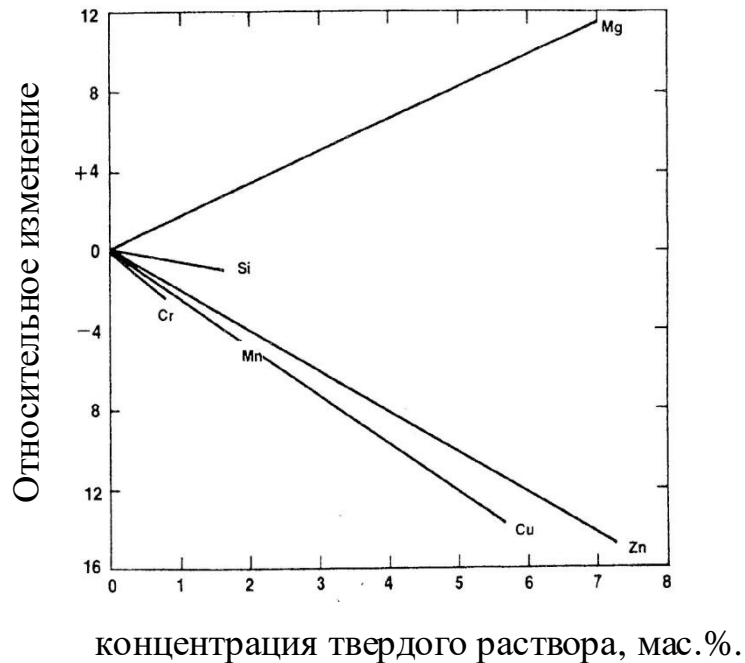


Рисунок 19. Зависимость относительного изменения линейных размеров твердого раствора Al от концентрации легирующего элемента, мас.%

Удельный объем смеси может быть вычислен через удельные объемы фаз и их содержание в массовых процентах по правилу смесей:

$$V_m = \frac{W_A V_A + W_B V_B}{100}, \quad (12)$$

где W_A – мас.% фазы А; V_A – удельный объем фазы А; W_B – мас.% фазы В; V_B – удельный объем фазы В.

Изменение удельного объема твердого раствора при изменении его концентрации и одновременное изменение количества второй фазы оказывают

существенное влияние, происходящее при реакциях растворения/выделения. Очевидно, что:

$$\Delta V = V_2 - V_1. \quad (13)$$

Относительное изменение объема равно:

$$\frac{\Delta V}{V_1} = \frac{V_2 - V_1}{V_1}. \quad (14)$$

Массовые проценты двух фаз в двухфазной области двойного сплава могут быть определены по правилу рычага:

$$W_A = 100 \frac{X_B - X_0}{X_B - X_A}, \quad (15)$$

$$W_B = 100 - W_A, \quad (16)$$

где X_A – мас.% легирующего элемента в фазе А; X_B – мас.% легирующего элемента в фазе В; X_0 – мас.% легирующего элемента в сплаве.

Используя выражения с 7-ого по 16-ое, с учетом специфики каждого случая и принимая во внимание зависимости в тройных и более сложных сплавах, можно рассчитать (табл. 3) относительное изменение объемных и соответствующих линейных размеров происходящее при реакциях растворения и распада (выделения). Необходимые для этого значения плотности, или удельного объема выделяющихся фаз, могут быть рассчитаны исходя из состава и кристаллической структуры этих фаз.

Значения линейных и объемных изменений для ряда легирующих элементов

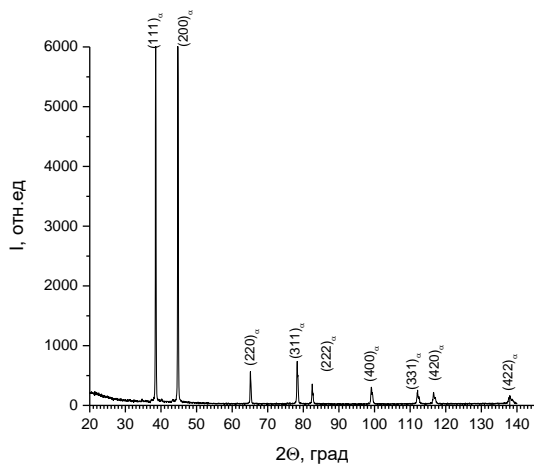
Массовые проценты			Атомные проценты			
Элемент	$\frac{\Delta a}{a_{Al}\Delta x}$	$\frac{\Delta l}{l_{Al}\Delta x}$	$\frac{\Delta V}{V_{Al}\Delta x}$	$\frac{\Delta a}{a_{Al}\Delta y}$	$\frac{\Delta l}{l_{Al}\Delta y}$	$\frac{\Delta V}{V_{Al}\Delta y}$
	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$
Mg	+1,28	+1,63	+4,89	+1,14	+1,48	+4,43
Cu	-0,54	-2,45	-7,35	-1,26	-5,66	-16,97
Si	-0,42	-0,55	-1,67	-0,44	-0,58	-1,73
Zn	-0,074	-2,03	-6,10	-0,18	-4,82	-14,45
Mn	-0,81	-2,49	-8,64	-1,63	-5,05	-15,15
Cr	-1,31	2,88	-7,48	-2,47	-5,53	-16,60

Δx – изменение концентрации легирующих элементов, в мас.%;

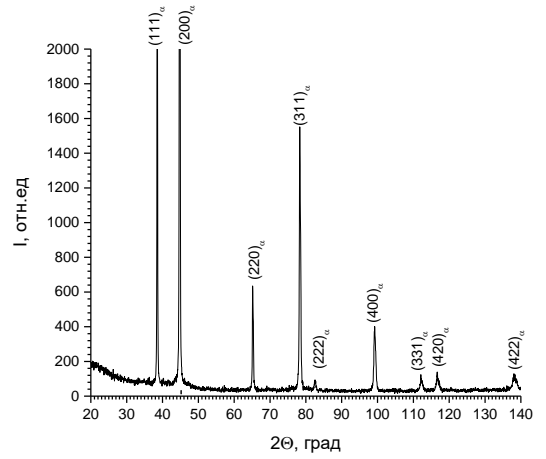
Δy – изменение концентрации легирующих элементов, в ат.%.

В работе с использованием приведенных выше подходов [169] развита методика количественного фазового анализа на основании измерения параметра решетки твердого раствора для сплавов систем: Al-Mg, Al-Cu, Al-Mg-Li и Al-Cu-Li. В сплавах Al-Cu-Li присутствуют, в основном, две интерметаллидные фазы: δ' (Al_3Li) и $T_1(Al_2CuLi)$, и их количественное соотношение может быть рассчитано по величине параметра решетки твердого раствора [169]. Медь существенно снижает параметр решетки, поэтому выделение T_1 -фазы сопровождается его увеличением. Содержание лития в твердом растворе практически не влияет на его параметр решетки, однако выделение δ' -фазы приводит к обогащению медью твердого раствора и снижению его параметра решетки.

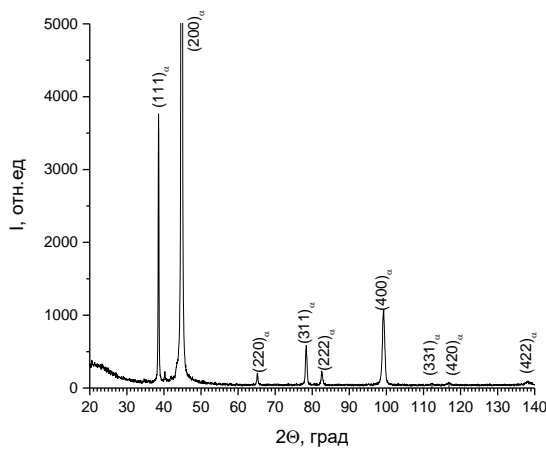
На рис. 20 приведены рентгенограммы пяти сплавов системы Al-Cu-Li, которые отличаются содержанием Cu и Li.



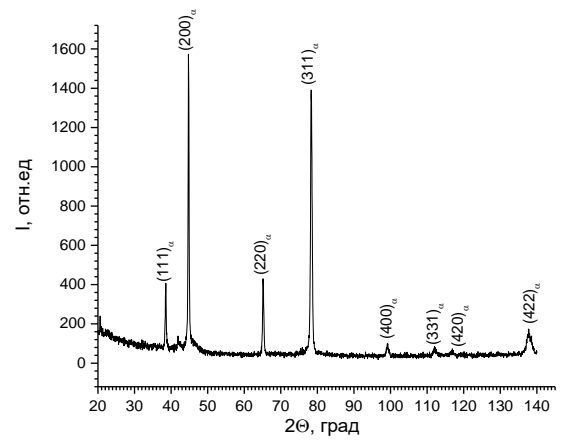
(а)



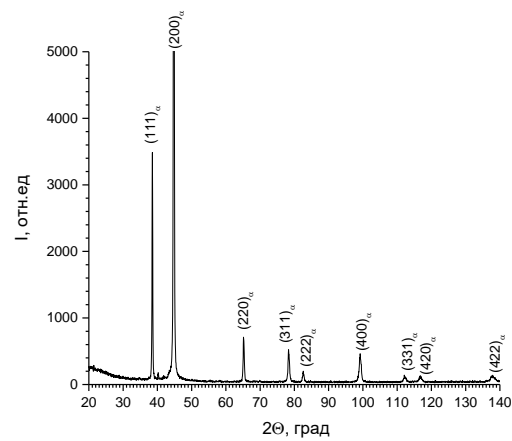
(б)



(в)



(г)



(д)

Рисунок 20. Рентгенограммы сплавов системы Al-Cu-Li: (а) 1441; (б) В-1461; (в) В-1469; (г) В-1480, (д) В-1481

На рентгенограммах присутствуют только рефлексы гранцентрированной кубической решетки (ГЦК) α -твердого раствора, однако соотношение интенсивностей рефлексов меняется от сплава к сплаву, что свидетельствует о разнице в текстурах, что важно для объяснения эффектов анизотропии свойств, которая присуща сплавам этой системы легирования.

Рассчитанные из положения рефлексов на рентгенограммах периоды решетки α -твердого раствора позволяют оценить содержание меди в твердом растворе и объемные доли $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$ и $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$ -фаз с помощью методики, описанной в [169]. Эта методика основана на измерении периода решетки α -твердого раствора, законе Вегарда и уравнениях баланса элементного и фазового состава сплавов. Расчетные уравнения для сплавов системы Al-Cu-Li:

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

$$W_{T_1} = \frac{100X_{Cu}^0 - X_{Cu}^\alpha W_\alpha}{X_{Cu}^{T_1}}, \quad (17)$$

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

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

Значения параметров X_{Al}^s , $X_{Al}^{\delta'}$, $X_{Al}^{T_1}$, $X_{Li}^{T_1}$, $X_{Li}^{\delta'}$ рассчитываются из стехиометрии $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$ и $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$ -фаз.

$$X_{Cu}^{\alpha} = (a_{\alpha} - a_{Al} - W_{\alpha} X_{Mg}^0 \left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right)_{Mg}^{\alpha}) / \left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right)_{Cu}^{\alpha}, \quad (18)$$

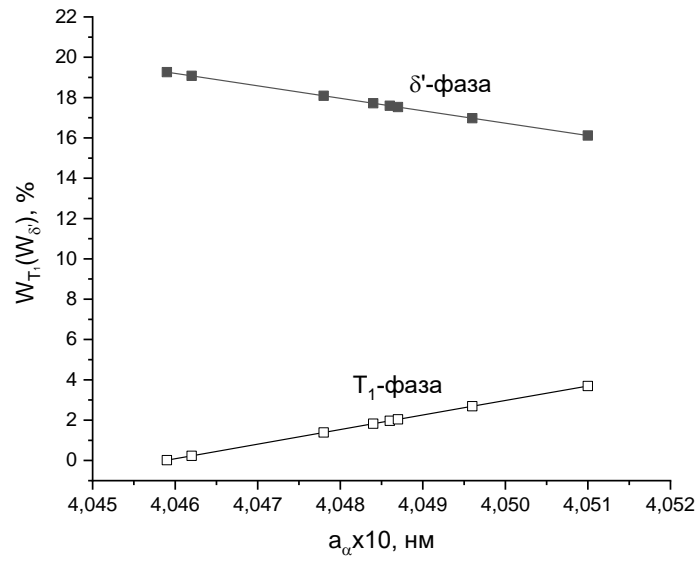
где $W_{\alpha} X_{Mg}^0 \left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right)_{Mg}^{\alpha}$ – изменение параметра решетки из-за наличия в твердом растворе магния (Å); $\left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right)_{Cu}^{\alpha}$ – изменение параметра решетки на 1 мас.% Cu (Å/мас.%).

На рис. 21 приведены зависимости объемных долей интерметаллидных фаз для двух сплавов: 1441 и В-1480. Приведенные зависимости фиксируют очевидную закономерность, что в сплаве с увеличением отношения содержания лития по отношению к содержанию меди резко увеличивается доля δ' -фазы и снижается доля тройной фазы. В табл. 4 приведены рассчитанные с помощью уравнений (17) количества интерметаллидных фаз, которые четко подтверждают эту закономерность.

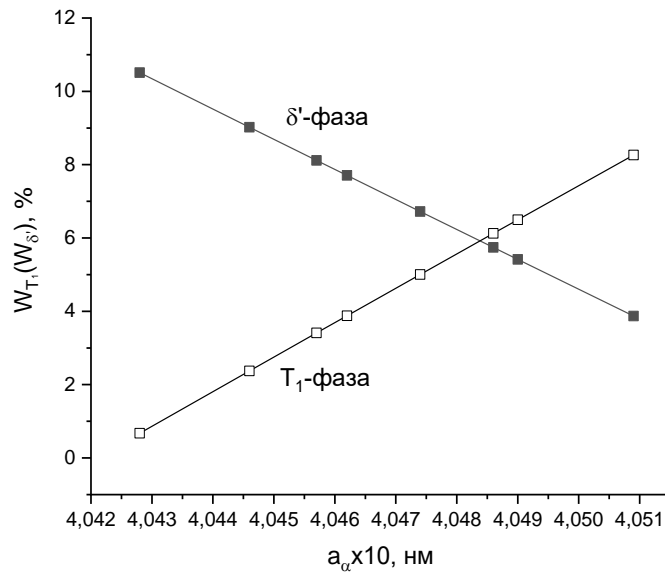
Таблица 4.

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

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



(a)



(б)

Рисунок 21. Зависимости объемных долей T_1 -фазы и δ' -фазы от периода решетки α -твердого раствора Al в сплавах системы Al-Cu-Li: (а) 1441 (1,6Cu-1,8Li); (б) B-1480 (3,8Cu-1,2Li)

Отношение X_{Li}^0 / X_{Cu}^0 повышается от 0,32 до 1,12 от сплава В-1480 к сплаву 1441. Повышение этого отношения увеличивает долю $\delta'(Al_3Li)$ -фазы от 6,3 до 17,3% и снижает долю $T_1(Al_2CuLi)$ от 5 до 1%. При этом суммарное количество интерметаллидных фаз повышается, поскольку количество δ' -фазы (6,3-17,3%) существенно выше, чем T_1 -фазы (1-5%). Следует обратить внимание на тот факт, что суммарное количество интерметаллидных фаз в сплавах (табл. 4) существенно выше, чем у остальных алюминиевых сплавов. Только в сплаве В-1481 из-за малого количества лития (1%) суммарное количество интерметаллидных фаз меньше 10% (7,5%). В остальных четырех сплавах количество интерметаллидов составляет 11,7-18,5%. Этим объясняется тот факт, что сплавы с литием обладают максимальной для алюминиевых сплавов величиной модуля Юнга.

3.2. Исследование корреляции между химическим и фазовым составом, механическими свойствами и термическим расширением сплавов с литием

Важной особенностью этих сплавов является существенно более выраженная по сравнению с другими алюминиевыми сплавами анизотропия механических свойств. При этом кристаллографическая текстура в сплавах с литием практически не отличается от других алюминиевых сплавов. Вероятно, что интерметаллидные фазы вносят свой вклад в эффект анизотропии. Изучение анизотропии этих сплавов является самостоятельной задачей и будет предметом нашего следующего исследования. В настоящей работе поставлена задача определить корреляции между химическим и фазовым составом, механическими свойствами и термическим расширением сплавов с литием. Ввиду сложности решения задачи, с учетом анизотропии, мы усреднили механические свойства, используя известное соотношение для оценки усредненного для листовых материалов коэффициента Ланкфорда:

$$X_{cp} = \frac{X_{II} + 2X_{45} + X_{I}}{4}, \quad (19)$$

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

На рис. 22 в качестве примера анизотропии механических свойств приведены результаты испытания в трех направлениях листа сплава В-1480.

Усредненные в соответствии с уравнением (8) механические свойства показаны в табл. 5.

Таблица 5.

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

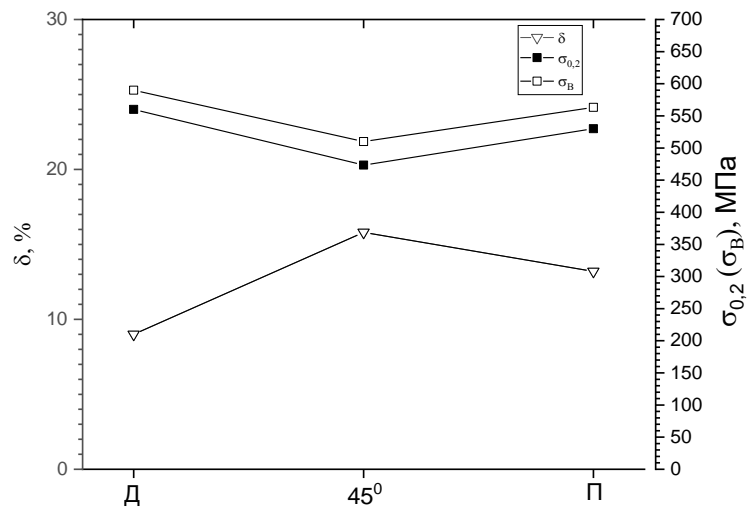
Сплав	X_{Cu}^0 , мас. %	X_{Li}^0	X_{Li}^0 / X_{Cu}^0	$\alpha \cdot 10^{-6}/K$	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа
1480	3,8	1,2	0,32	26,2	75,3	509,2
1481	3,0	1,0	0,33	26,0	75,1	478,8
1469	3,8	1,3	0,34	25,1	74,5	509,2
1461	2,9	1,8	0,62	23,6	76,5	468,3
1441	1,6	1,8	1,12	22,8	77,3	366,7

Повышение отношения X_{Li}^0 / X_{Cu}^0 от 0,32 до 1,12 от сплава 1441 к сплаву В-1481 сопровождается повышением модуля Юнга и снижением предела текучести этих сплавов (рис. 23(а)). Тем не менее, причины таких изменений отличаются. Повышение модуля Юнга обусловлено повышением суммарной доли интерметаллидов от 7,5-13% в сплавах В-1481, В-1480 и В-1469 до 18,3-18,5% в сплавах 1441 и 1461 (табл. 5), при этом уменьшается количество T_1 -фазы, что приводит к снижению предела текучести (рис. 23(б)), поскольку, как было показано в [21] эффект упрочнения T_1 -фазы в 3-4 раза превосходит

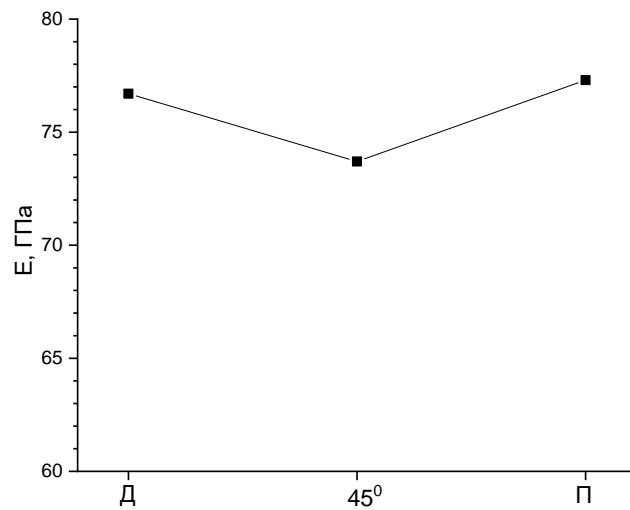
упрочнение от выделения δ' -фазы, что не может быть скомпенсировано существенным повышением суммарной доли интерметаллидов. Тот факт, что величина модуля Юнга в отличие от предела текучести при этом повышается свидетельствует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз сопоставимы и повышение суммарной доли интерметаллидов компенсирует снижение количества T_1 -фазы.

На рис. 24-27 приведены совмещенные рентгенограммы рефлексов (111) и (200) α -твердого раствора Al для сплавов В-1441, В-1469, В-1481, В-1461 и В-1480, полученные съемкой при температурах 20°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C и 500°C, которые использовали для вычисления ТКЛР, величины которых приведены в табл. 5. Повышение отношения X_{Li}^0 / X_{Cu}^0 от сплава В-1481 к сплаву 1441 сопровождается повышением модуля Юнга и снижением величины ТКЛР (рис. 28).

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

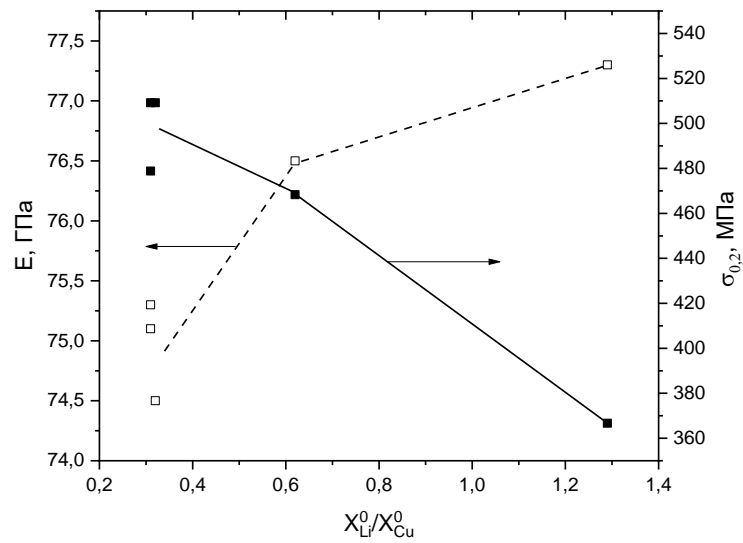


(a)

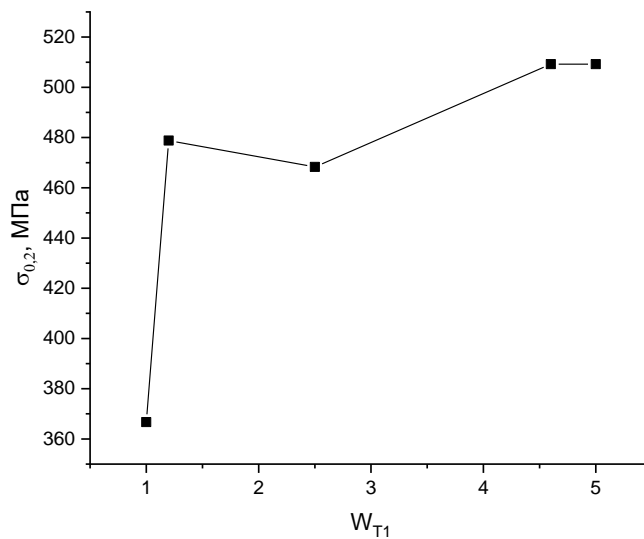


(б)

Рисунок 22. Механические свойства (δ , $\sigma_{0,2}$, σ_B , E) листов сплава В-1480 в направлении прокатки (//НП), поперечном направлении (//ПН) и 45°-ых направлениях

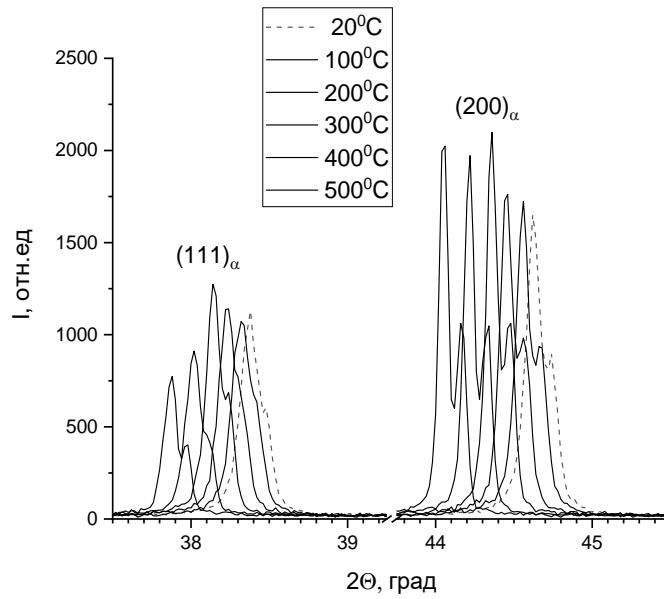


(a)

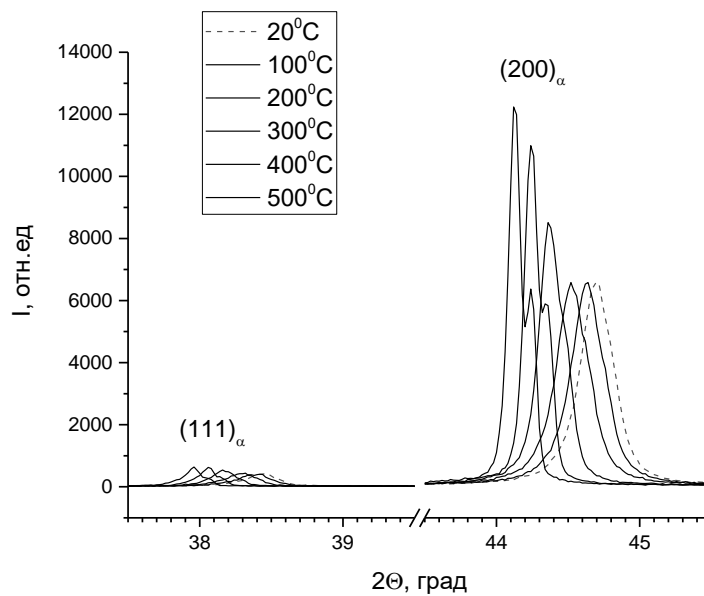


(б)

Рисунок 23. Зависимости модуля Юнга и предела текучести от отношения концентрации лития к меди (X_{Li}^0 / X_{Cu}^0) (а) и предела текучести от количества Γ_1 -фазы (б) в сплавах системы Al-Cu-Li.



(а)



(б)

Рисунок 24. Совмещенные рефлекссы (111) и (200) α -твердого раствора Al, полученные рентгеновской съемкой сплавов 1441 (а) и В-1469 (б) при температурах 20°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C и 500°C

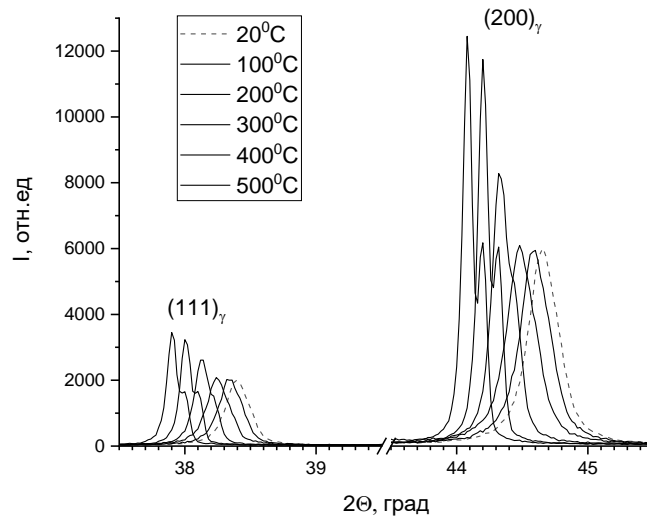


Рисунок 25. Совмещенные рефлекссы (111) и (200) α -твердого раствора Al, полученные рентгеновской съемкой сплавов 1481 при температурах 20°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C и 500°C

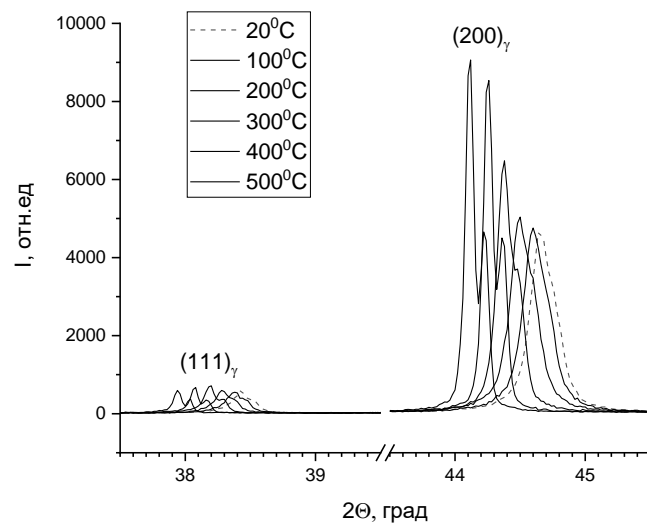


Рисунок 26. Совмещенные рефлекссы (111) и (200) α -твердого раствора Al, полученные рентгеновской съемкой сплавов 1461 при температурах 20°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C и 500°C

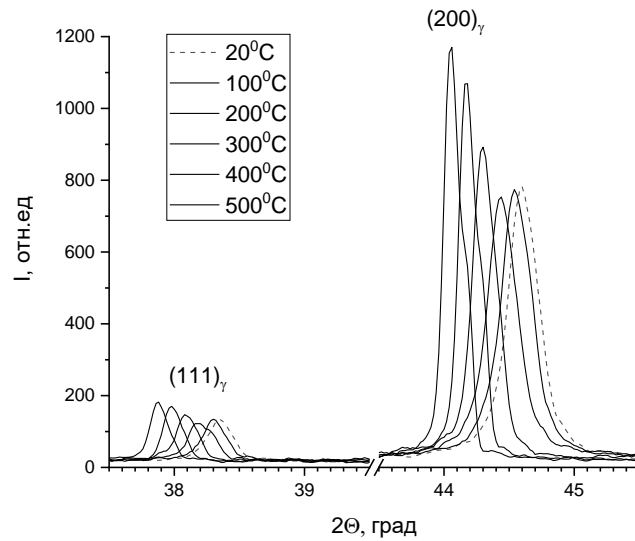


Рисунок 27. Совмещенные рефлексы (111) и (200) α -твердого раствора Al, полученные рентгеновской съемкой сплавов 1480 при температурах 20°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C и 500°C

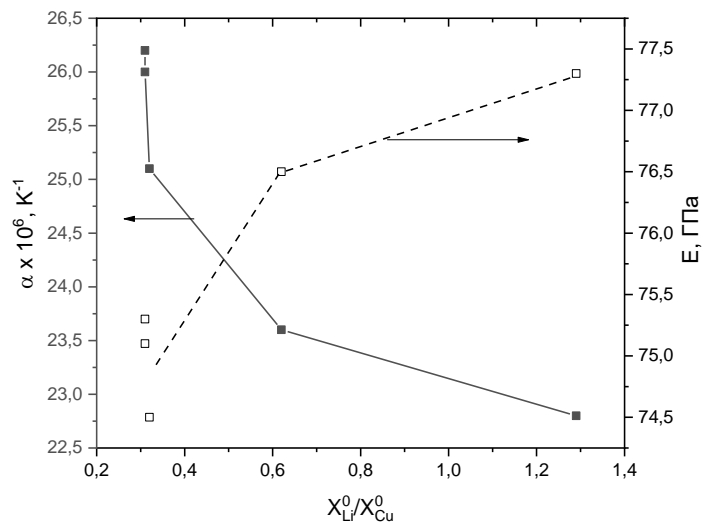


Рисунок 28. Зависимость ТКЛР и модуля Юнга от отношения концентрации лития к меди (X_{Li}^0 / X_{Cu}^0) для сплавов системы Al-Cu-Li

Таким образом, изменение ТКЛР в сплавах Al-Cu-Li свидетельствует о том, что величина ТКЛР, измеренная на основании термического расширения атомов твердого раствора демонстрирует зависимость от присутствующих в твердом растворе интерметаллидных частиц. Наличие такой зависимости должно приводить к нарушению правила аддитивности при усреднении ТКЛР композитов и многофазных сплавов, состоящих из компонентов, сильно отличающихся по своим упругим свойствам. Наиболее известными вариантами такого усреднения являются модели Кернер (20) и Тернер (21):

$$\alpha = \alpha_m - (\alpha_m - \alpha_p) \times \frac{K_p (3K_m + 4G_m) V_p}{K_m (3K_p + 4G_m) + 4(K_p - K_m) G_m V_p}, \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_m K_m V_m + \alpha_p K_p V_p}{K_m V_m + K_p V_p}, \quad (21)$$

где $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$ – объемный модуль; $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ – модуль сдвига; V_m и V_p – объемные доли матрицы и второй фазы соответственно; индексы m и p – относятся к матрице и второй фазе соответственно.

Экспериментальная проверка этих моделей показала [13], что полученные значения ТКЛР согласуются с расчетными в рамках модели Кернер. Эти результаты свидетельствуют о сложном характере взаимодействия матрицы и второй фазы при термическом расширении.

3.3. Выводы по главе 3

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

2. Показано, что с увеличением отношения содержания лития к меди в сплавах повышается доля δ' (Al_3Li)-фазы за счет снижения количества T_1 (Al_2CuLi)-фазы, при этом суммарное количество интерметаллидных фаз также повышается, поскольку количество δ' -фазы существенно выше, чем T_1 -фазы. Это приводит не только к увеличению модуля Юнга, но и к снижению величин предела текучести и ТКЛР.

3. Снижение предела текучести при увеличении отношения лития к меди объясняется снижением количества T_1 -фазы, поскольку эффект упрочнения T_1 -фазы в 3-4 раза превосходит упрочнение от выделения δ' -фазы и повышение суммарной доли интерметаллидов за счет δ' -фазы не может компенсировать снижение количества T_1 -фазы.

4. Величина модуля Юнга сплавов системы Al-Cu-Li в отличие от предела текучести повышается при увеличении отношения лития к меди, что свидетельствует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз сопоставимы и повышение суммарной доли интерметаллидов в случае упругих свойств компенсирует снижение количества T_1 -фазы.

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

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ХОЛОДНОКАТАНЫХ СТАЛЕЙ

В этой главе рассмотрены особенности термического расширения в трип-стали ВНС9-Ш. Для фиксации этих особенностей проводили сопоставление со сталью аналогичной системы легирования, но которая по своим характеристикам не относится к трип-сталям. В качестве такой стали-сравнения была выбрана сталь 20X15АНЗМД2, составы даны в табл. 6.

Таблица 6.

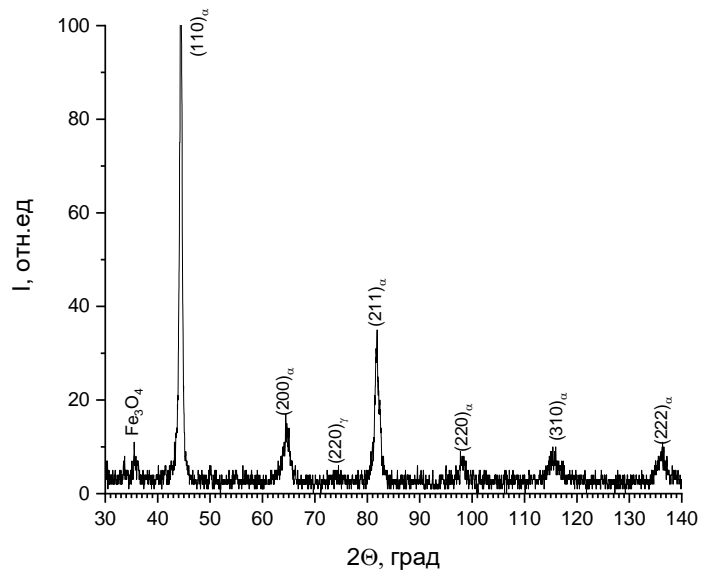
Химический состав сталей ВНС9-Ш и 20X15АНЗМД2

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

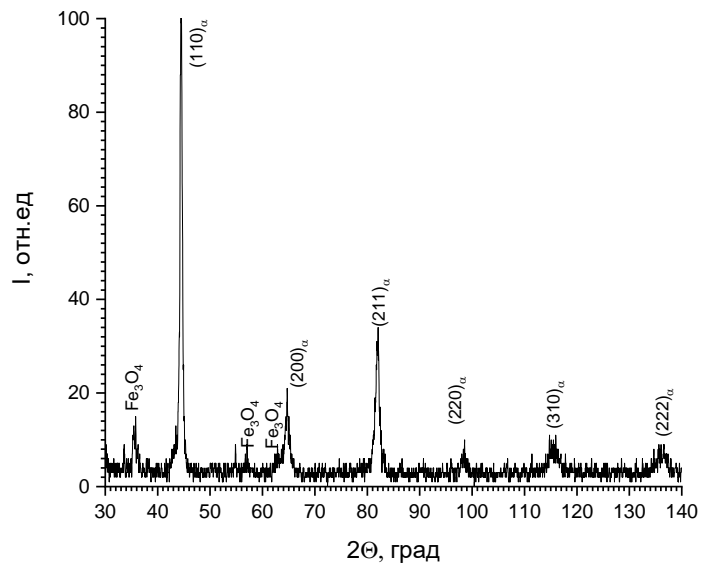
4.1. Исследование структурных и термических характеристик холоднокатаных с обжатием 20% трип-стали ВНС9-Ш и 20X15АНЗМД2

На рис. 29 и 30 приведены рентгенограммы сталей ВНС9-Ш (рис. 29(а) и 30(а)) и 20X15АНЗМД2 (рис. 29(б) и 30(б)) после холодной прокатки на 20% (рис. 29) и 50% (рис. 30). Холодная прокатка приводит к формированию в обеих сталях однофазной α -фазы, при том, что после горячей прокатки в обеих сталях присутствовала γ -фаза.

Для обеих сталей характерна мало выраженная текстура прокатки с компонентами $(111)\langle 110 \rangle$, $(001)\langle 110 \rangle$ (рис. 31), которые соответствуют компонентам текстуры прокатки объемно-центрированной кристаллической решетки (ОЦК) металлов. Также присутствует компонент текстуры $(211)\langle 110 \rangle$, который относится к компонентам текстуры прокатки ОЦК металлов, но он значительно слабее, чем два других компонента.

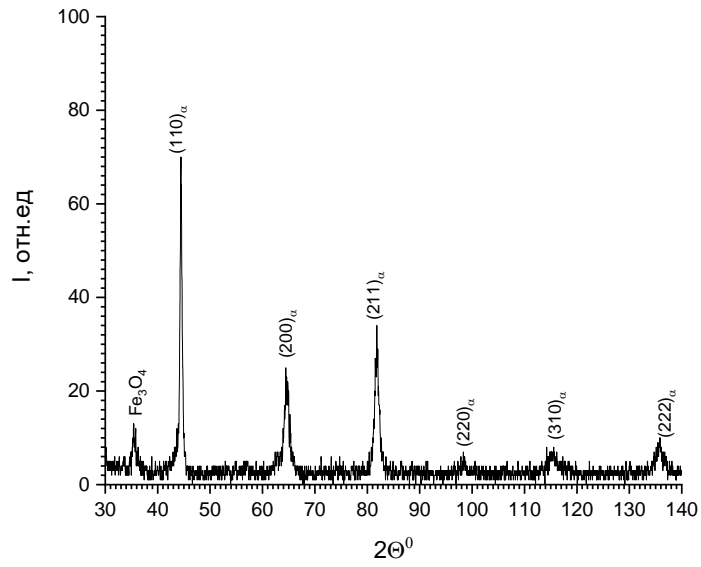


(a)

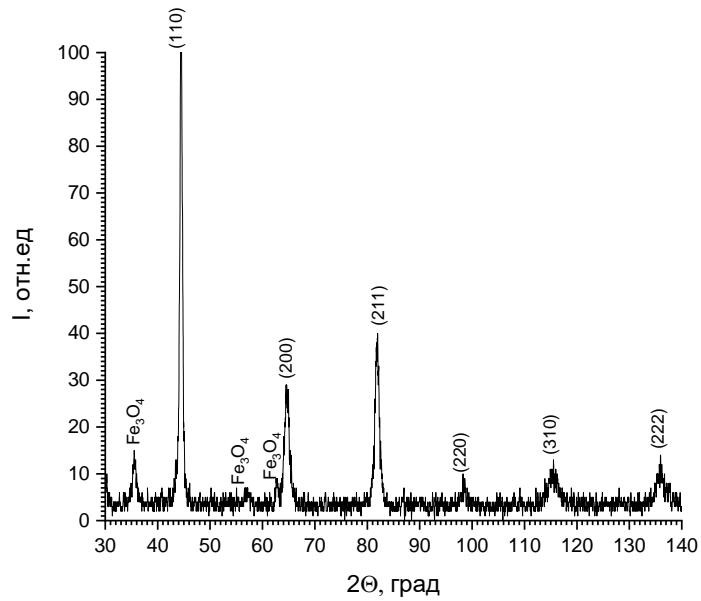


(б)

Рисунок 29. Рентгенограмма ВНС9-Ш (а) и 20Х15АНЗМД2 (б) после холодной прокатки с обжатием 20%

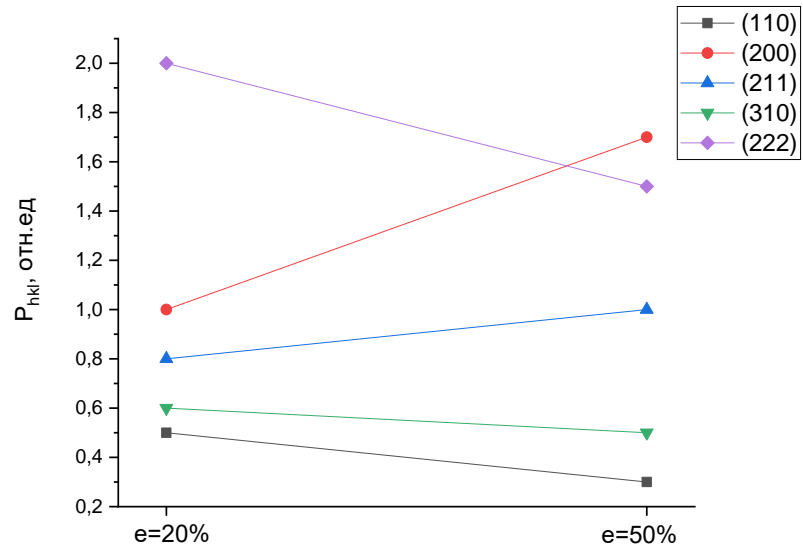


(a)

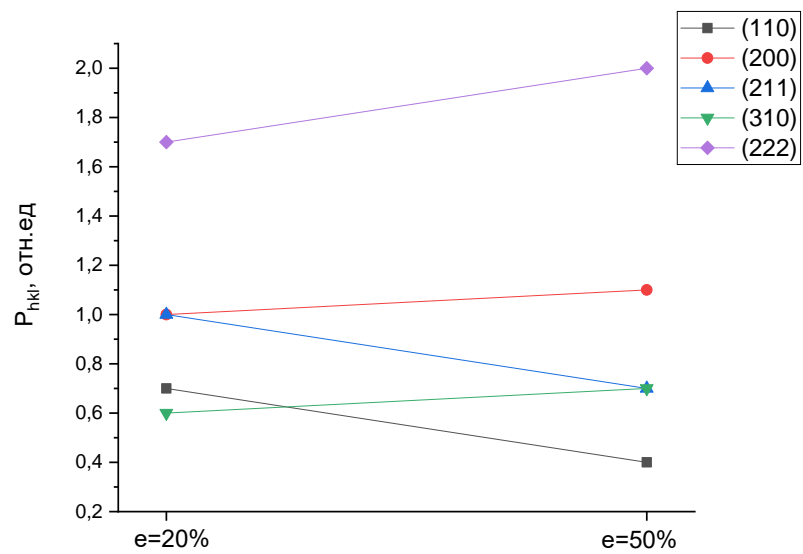


(б)

Рисунок 30. Рентгенограмма ВНС9-Ш (а) и 20X15АНЗМД2 (б) после холодной прокатки с обжатием 50%



(a)

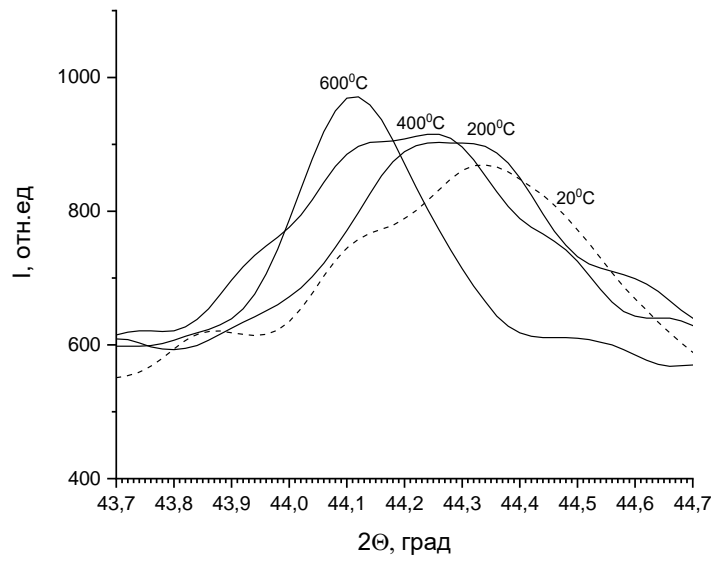


(б)

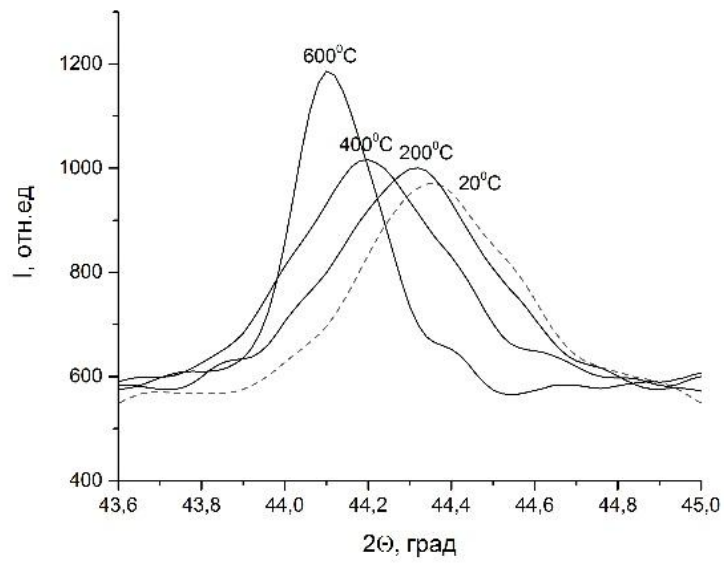
Рисунок 31. Текстура ВНС9-Ш (а) и 20Х15АНЗМД2 (б) после холодной прокатки с обжатиями 20% и 50%

На рис. 32 и 33 приведены совмещенные рефлексы (110) α -фазы при температурах 20-600°C рентгеновской съемки холоднокатаных с обжатием 20% и 50% образцов трип-стали ВНС9-Ш и стали 20X15АНЗМД2. Видно, что характер рентгенограмм меняется при изменении величины обжатия и состава стали. Для трип-стали ВНС9-Ш характерно более выраженная асимметрия формы и уширение рефлексов. Это уширение уменьшается с увеличением температуры для обеих сталей.

На рис. 34 приведены, рассчитанные из экспериментальных значений межплоскостных расстояний, зависимости периодов решетки от температуры. Сопоставление этих зависимостей показывает существенные различия в поведении трип-стали ВНС9-Ш и стали 20X15АНЗМД2, имеющая близкий состав (табл. 6), но по своим свойствам ее не относят к трип-сталям. Можно выделить два основных различия. Во-первых, для стали ВНС9-Ш характерно различие в периодах решетки в зависимости от обжатия при холодной прокатке (рис. 30(а)), при том, что для стали 20X15АНЗМД2 температурные зависимости периодов решетки не зависят от величины обжатия (рис. 30(б)). Во-вторых, наклон температурной зависимости для стали 20X15АНЗМД2 превышает наклон температурной зависимости для стали ВНС9-Ш. В табл. 7 приведены величины ТКЛР для этих сталей, которые оценивали для интервала температур 20-600°C, где соблюдалась линейная зависимость периодов решетки от температуры, которые свидетельствуют о разнице в значениях ТКЛР и составляют $7,6-7,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ для трип-стали ВНС9-Ш и $8,5-9,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ для стали 20X15АНЗМД2. Следует отметить, что для обеих сталей величины ТКЛР существенно ниже, чем для α -фазы трип-стали ВНС9-Ш в отожженном состоянии (см. табл. 7).

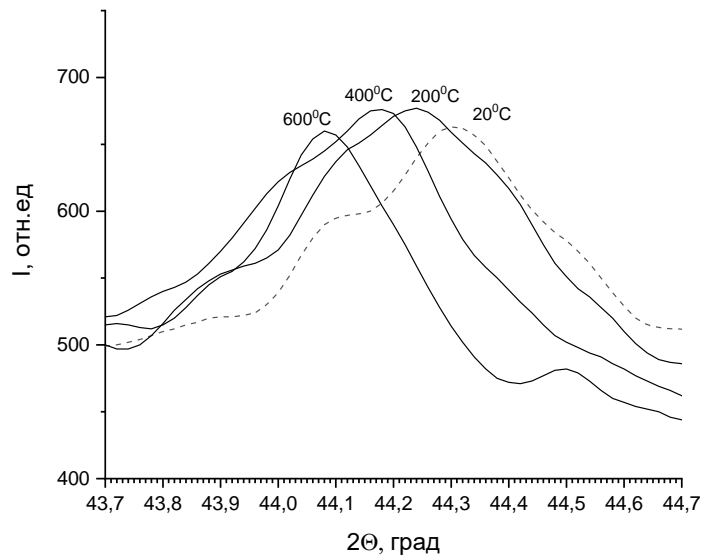


(a)

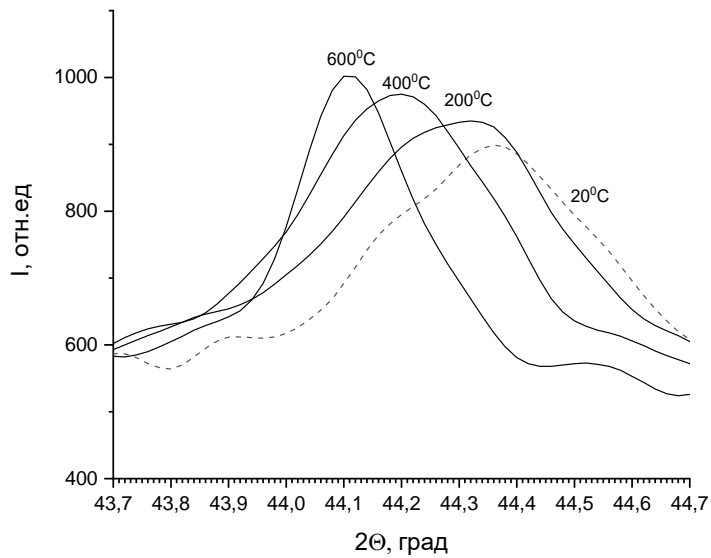


(б)

Рисунок 32. Совмещенные рефлексы (110) α -фазы при различных температурах рентгеновской съемки холоднокатаных с обжатием 20% образцов стали ВНС9-Ш (а) и 20Х15АНЗМД2 (б)

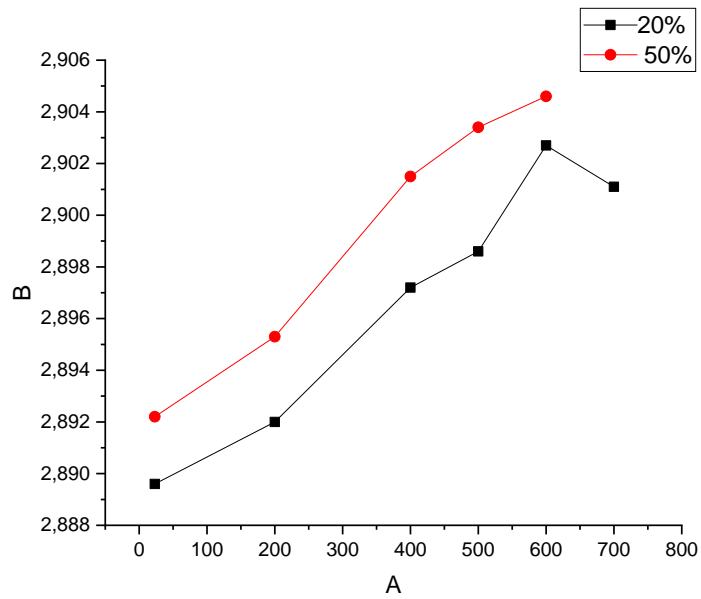


(a)

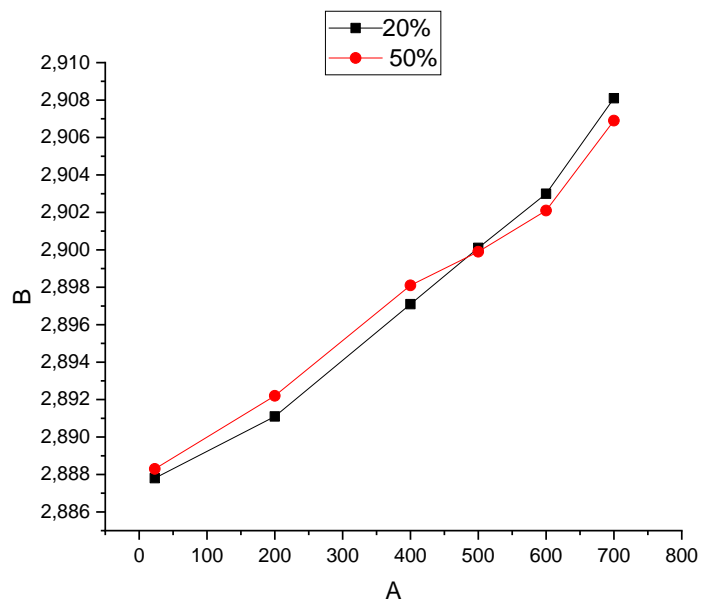


(б)

Рисунок 33. Совмещенные рефлексы (110) α -фазы при различных температурах рентгеновской съемки холоднокатаных с обжатием 50% образцов стали ВНС9-Ш (а) и 20X15АНЗМД2 (б)



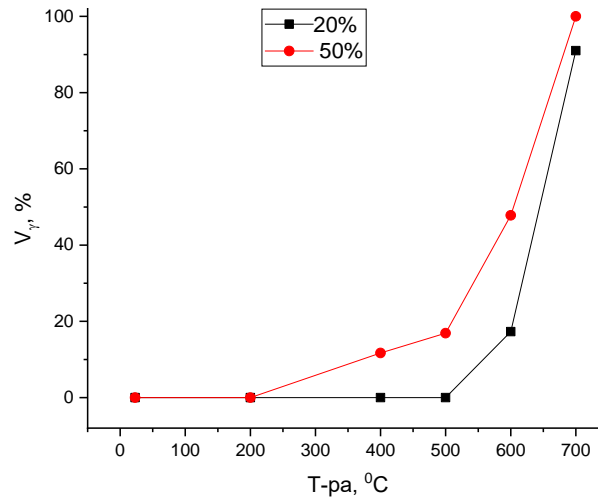
(a)



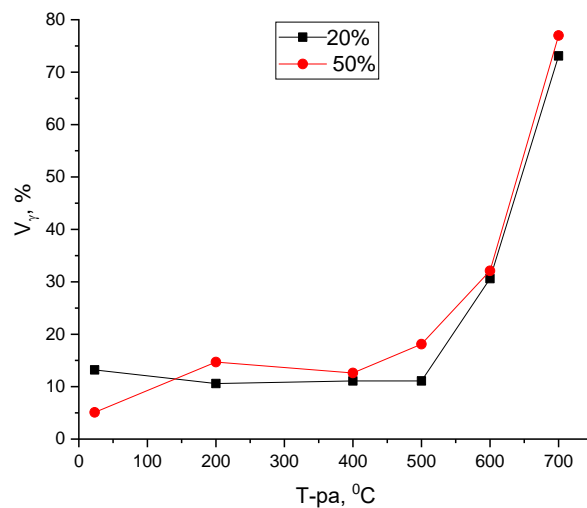
(б)

Рисунок 34. Зависимости от температуры рентгеновской съемки периодов решетки α -фазы холоднокатаных с обжатиями 20% и 50% образцов стали ВНС9-III (а) и 20X15АНЗМД2 (б)

На рис. 35 приведены зависимости от температуры количества γ -фазы, а на рис. 36 приведены зависимости от температуры периодов решетки этой фазы.

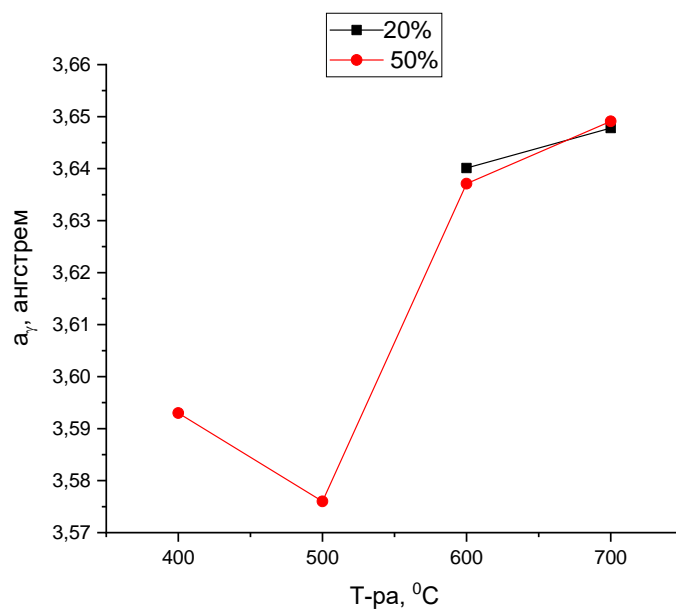


(a)

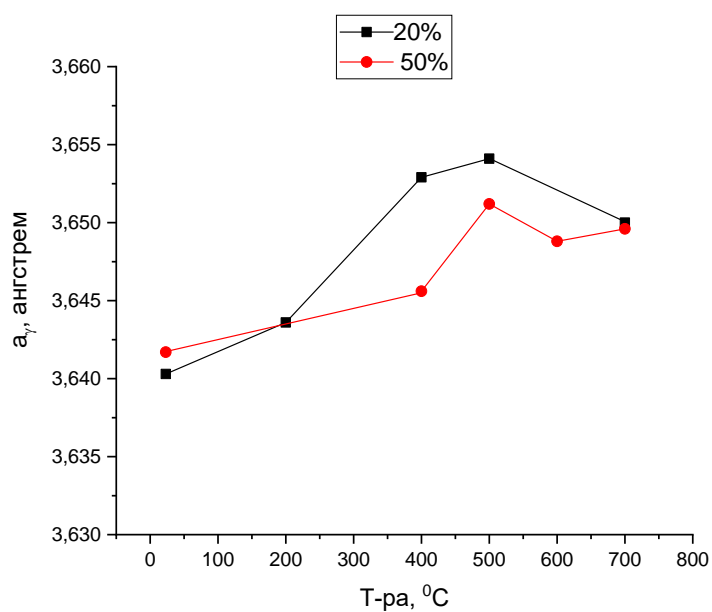


(б)

Рисунок 35. Зависимости от температуры количества γ -фазы в холоднокатаных с обжатиями 20% и 50% образцах стали ВНС9-III (а) и 20X15АНЗМД2 (б)



(a)



(б)

Рисунок 36. Зависимости от температуры периодов решетки γ -фазы холоднокатаных с обжатиями 20% и 50% образцов стали ВНС9-Ш (а) и 20X15АНЗМД2 (б)

Для сплава ВНС9-Ш зависимости от температуры отличаются для обжатов 20% и 50% (рис. 35(а)), в то время как для сплава 20Х15АНЗМД2 различий практически нет (рис. 35(б)). Количество γ -фазы увеличивается, начиная от температуры нагрева 400°C для сплава ВНС9-Ш после обжата 50% и от 600°C после обжата 20% (рис. 35(а)) и от 500°C для сплава 20Х15АНЗМД2 (рис. 35(б)). Вариации периодов решетки γ -фазы носят сложный характер, можно отметить только, что в сплаве ВНС9-Ш при 400°C и 500°C γ -фаза выделяется только после обжата 50% и при этих температурах имеет пониженный период решетки (рис. 36(а)).

4.2. Влияние отжига сталей на ТКЛР

В табл. 7 для сравнения приведены результаты определения ТКЛР на холоднокатаных лентах толщиной 0,3 мм из трип-стали ВНС9-Ш после отжигов при 450°C, 600°C и 700°C [179]. Эти ленты в исходном состоянии также, как и в нашем случае, характеризовались однофазной α -структурой, которая сохранялась после отжига при 450°C. Отжиги при 600°C и 700°C приводили к выделению 46% и 28% аустенита. Период решетки α -фазы после отжига при 450°C равный 2,877Å, снизился до 2,872Å после отжига при 600°C и повысился до 2,884 Å после отжига при 700°C.

В работе [179] обнаружена обратная пропорциональность между периодами решетки и ТКЛР. Действительно, после отжига при 600°C периоды решетки α -фазы и γ -фазы ниже, а величины ТКЛР выше, чем после отжига при 700°C. Полученные нами результаты также свидетельствуют о такой же закономерности, к которой можно приобщить и результаты, полученные в [179] для стали в однофазном состоянии после отжига при 450°C. Для холоднокатаной ВНС9-Ш характерны максимальные периоды решетки (2,890-2,892 Å) и минимальные значения ТКЛР ($7,6-7,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), отожженная при 450°C лента из ВНС9-Ш имеет минимальный период решетки (2,877 Å) и

максимальный ТКЛР ($11,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Сталь 20X15АНЗМД2 демонстрирует промежуточные значения периода ($2,888 \text{ \AA}$) и ТКЛР ($8,5-9,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$).

Таблица 7.

Периоды решетки α -фазы, количество γ -фазы и величины ТКЛР α -фазы и γ -фазы сталей ВНС9-Ш и 20X15АНЗМД2

Сплав	ε , %	Т-ра отжига, °С	V_{γ} , %	$\alpha_{\alpha} \cdot 10^{-6}/\text{K}$	α_{α} , Å	$\alpha_{\gamma} \cdot 10^{-6}/\text{K}$	α_{γ} , Å	Ссылка
ВНС9-Ш	20	-	0	7,7	2,890	-		Эта работа
	50	-	0	7,9	2,892	-		Эта работа
20X15АНЗМД2	20	-	0	9,3	2,888	-		Эта работа
	50	-	0	8,5	2,888	-		Эта работа
ВНС9-Ш	-	450	0	11,6	2,877	-		[179]
	-	600	46	12,4	2,872	19,2	3,591	[179]
	-	700	28	11,7	2,884	17,5	3,598	[179]

4.3. Выводы по главе 4

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

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

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

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

ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТКЛР В МНОГОФАЗНЫХ ПОКРЫТИЯХ

В этой части работы методом высокотемпературной рентгеновской съемки ТКЛР исследованы трехфазные покрытия $c\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (П1) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + t\text{-ZrO}_2$ (П2), полученных совместным магнетронным распылением мишеней Al и Zr в аргоно-кислородной среде по режиму указанному в главе 2. Толщина покрытий равна 3,2 мкм, а шероховатость составила 0,035 мкм.

Наряду с, описанной в главе 3, методикой определения величин ТКЛР для кристаллов с тетрагональной и гексагональной решетками на основании температурных зависимостей их периодов решетки, которые рассчитывались из экспериментальных значений межплоскостных расстояний для каждой измеренной температуры, также использовали и другой способ решения этой задачи. Этот способ основан на представлении ТКЛР как тензора 2-го ранга. Физические свойства, описываемые тензором 2-го ранга изотропны для кристаллов с кубической решеткой, а для кристаллов с тетрагональной и гексагональной решетками могут быть представлены в виде соотношения:

$$\alpha_\gamma = \alpha_a + (\alpha_c - \alpha_a) \cos^2 \gamma, \quad (22)$$

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

Ниже приведены соотношения для вычисления $\cos^2 \gamma$ для нормалей к плоскостям (hkl) кристаллов с тетрагональной и гексагональной решетками:

$$\cos^2 \gamma = \frac{l^2}{l^2 + c^2/a^2 (h^2 + k^2)} \quad \text{для тетрагональной решетки,}$$

(23)

$$\cos^2 \gamma = \frac{l^2}{\frac{4}{3} \frac{c^2}{a^2} (h^2 + k^2 + hk) + l^2} \text{ для гексагональной решетки.}$$

Необходимо получить экспериментальные зависимости межплоскостных расстояний для двух непараллельных плоскостей кристаллической решетки. Определяют тангенсы углов наклона зависимостей от температуры измеренных межплоскостных расстояний для каждого из двух рефлексов и найденные значения ТКЛР (α_γ) подставляют в уравнение (22), после чего находят α_a и α_c , решая соответствующую систему уравнений. Преимущество второго способа заключается в том, что в нем процедуру определения наклона осуществляют для каждого рефлекса по отдельности, при этом углы дифракции отличаются очень мало, что практически не сказывается на инструментальных погрешностях. Это наглядно подтверждается существенно меньшим отклонением от прямой экспериментальных точек на рис. 37 для второго способа (рис. 37(в)) по сравнению с первым способом (рис. 37 (а, б)).

На рис. 38(а) приведена рентгенограмма покрытия П1, полученная съемкой при 100°C, на которой присутствуют рефлексы кубического оксида циркония (с-ZrO₂) и α -Al₂O₃, а также следы γ -Al₂O₃. После нагрева до 1000°C появляется очень слабый рефлекс моноклинной модификации оксида циркония (m-ZrO₂). На рис. 38(б) показаны совмещенные участки рентгенограмм, содержащих рефлексы (111) с-ZrO₂ и (116) α -Al₂O₃, полученные съемкой в высокотемпературной камере при 100°C и 1000°C. Величины ТКЛР с-ZrO₂ и α -Al₂O₃ приведены в табл. 8, величины ТКЛР для γ -Al₂O₃ не удалось определить из-за малого количества фазы и соответственно низкой интенсивности отражений от нее.

На рис. 39 приведена рентгенограмма покрытия П2 (рис. 39(а)), полученная при комнатной температуре и совмещенные рентгенограммы, полученные съемкой при 100°C, 500°C и 1000°C, на которых присутствуют

рефлексы от тетрагонального оксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$), α - и γ -модификаций Al_2O_3 (рис. 39(б)).

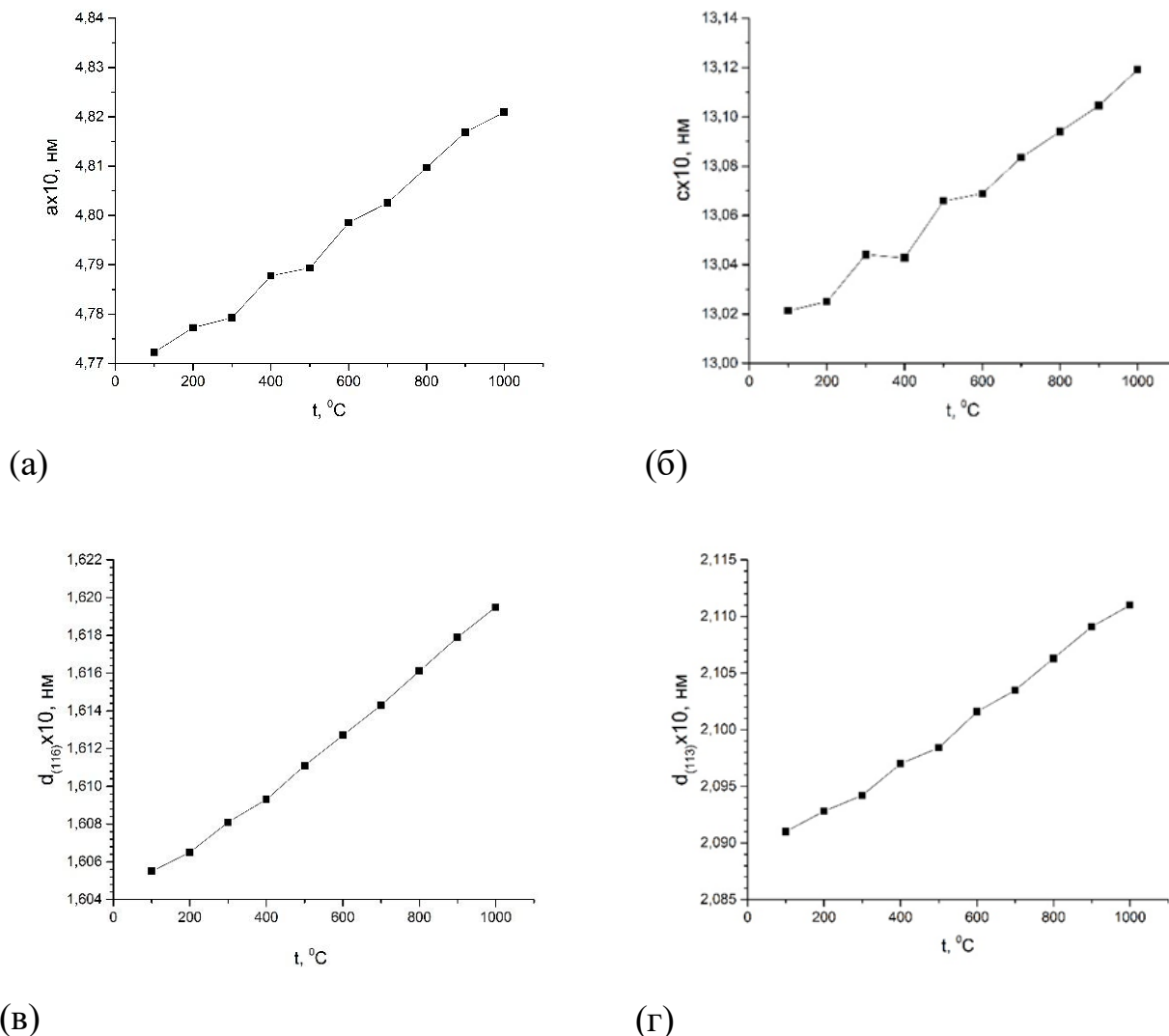


Рисунок 37. Зависимости от температуры периодов решетки (а, б) и межплоскостных расстояний (в, г) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: (а) период решетки «а»; (б) период решетки «с»; (в) рефлекс (116); (г) рефлекс (113)

В табл. 8 представлены значения ТКЛР покрытий, которые могут быть использованы для прогнозирования остаточных термических напряжений в этих покрытиях, в т.ч. и при их использовании в многослойных композициях. Следует обратить внимание на то, что для трехфазного покрытия удалось

определить значения ТКЛР для всех трех фаз, что невозможно реализовать не только для покрытий, но и для объемных объектов при использовании дилатометра.

Таблица 8.

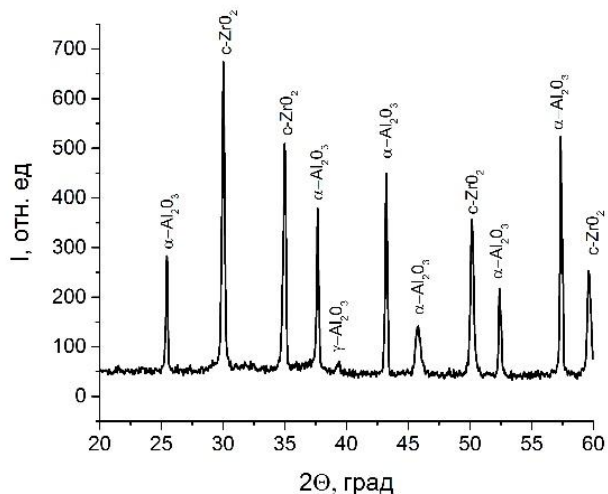
Величины ТКЛР для различных фаз в покрытиях

Покрытие	Фаза	ТКЛР $\alpha_{100-1000} \cdot 10^{-6}/K$		
		a	b	c
П1	c-ZrO ₂	12.1	-	-
	α -Al ₂ O ₃	10.2	-	9.9
П2	t-ZrO ₂	15.6	-	9.2
	α -Al ₂ O ₃	11.7	-	8.4
	γ -Al ₂ O ₃	10.3	-	-

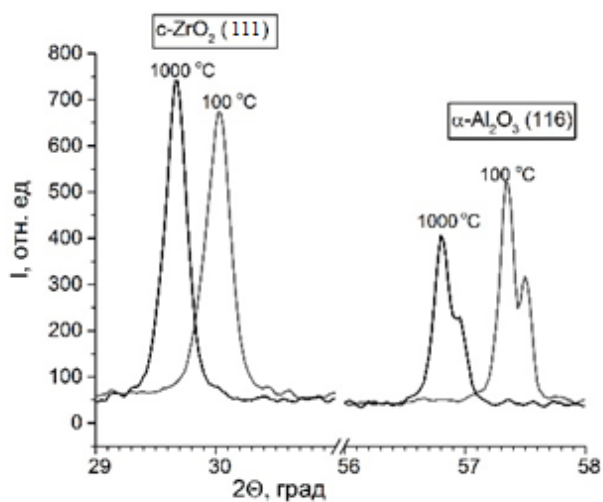
При этом для двух фаз с тетрагональной (t-ZrO₂) и гексагональной (α -Al₂O₃) решетками высокотемпературная съемка позволяет определить величины ТКЛР вдоль осей «с» и «а», т.е. определить на поликристаллическом объекте монокристалльные константы, что невозможно реализовать никаким другим методом.

В табл. 8 приведены результаты определения ТКЛР двух модификаций Al₂O₃ в разных покрытиях, α -Al₂O₃ в П1 и П2, а γ -Al₂O₃ в П2. Видно, что величины ТКЛР для одного и того же оксида заметно отличаются в покрытиях, в которых они имеют разных соседей. Эти различия следовало бы ожидать, поскольку термическое расширение в многофазной системе является продуктом взаимодействия со всеми компонентами смеси и определяется упругими термическими характеристиками этих компонентов. Это должно приводить к нарушению правила аддитивности при усреднении ТКЛР композитов и многофазных сплавов, состоящих из компонентов, сильно

отличающихся по своим упругим свойствам. Действительно для усреднения термических характеристик композитов используют модели Кернер (20) и Тернер (21), представленные в главе 3.

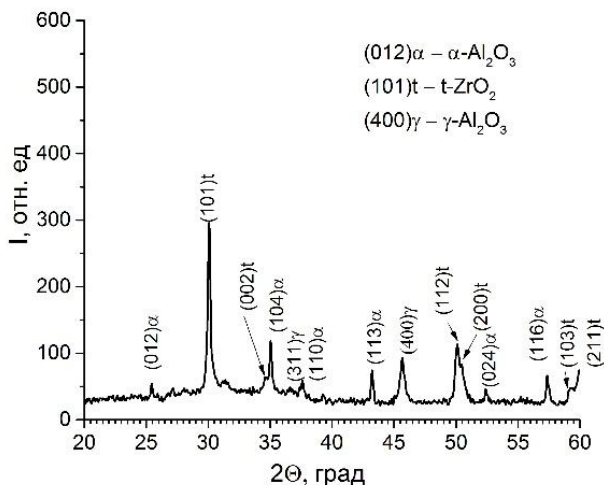


(a)

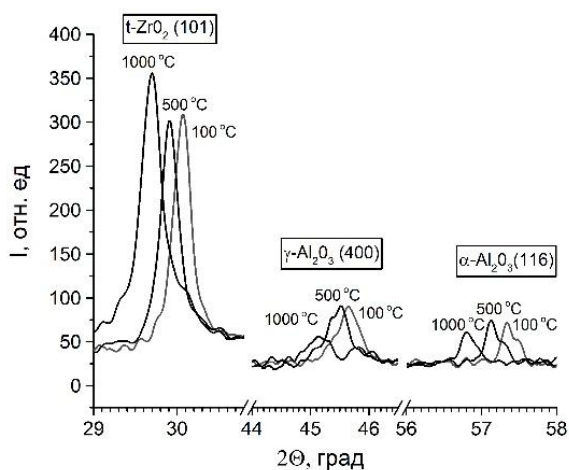


(б)

Рисунок 38. Рентгенограмма покрытия $c\text{-ZrO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и совмещенные участки рентгенограмм, содержащих рефлексы (111) $c\text{-ZrO}_2$ и (116) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б), полученные съемкой в высокотемпературной камере при 100 и 1000⁰С.



(a)



(б)

Рисунок 39. Рентгенограмма покрытия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{t-ZrO}_2$ при комнатной температуре (а) и совмещенные рентгенограммы при 100°C , 500°C и 1000°C (б)

Было установлено, что экспериментальные значения ТКЛР согласуются с расчетными в рамках модели Кернера. Эти результаты свидетельствуют о сложном характере взаимодействия компонентов смеси. Это, с одной стороны, усложняет процедуру прогнозирования работоспособности композита при термическом воздействии, но, с другой — расширяет возможности

интерпретации особенностей термического поведения композитов на основе результатов определения ТКЛР.

Выводы по главе 5

1. Методами со-распыления в среднечастотном режиме Zr и Al мишеней планарных магнетронов напылили композитные покрытия $ZrO_2 + \alpha-Al_2O_3$ на подложки из полированного сплава NCX750.

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

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

4. Показано, что величины ТКЛР для $\alpha-Al_2O_3$ в двух трехфазных покрытиях, в которых присутствовали $\gamma-Al_2O_3$, и в одном покрытии кубическая (c- ZrO_2), а в другом тетрагональная (t- ZrO_2) модификации оксида циркония, отличаются. Это свидетельствует о том, что термическое расширение в многофазной системе является продуктом взаимодействия со всеми компонентами смеси и определяется упругими термическими характеристиками этих компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам сделанной работы можно сделать следующие выводы:

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

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

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

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

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

6. Высокотемпературная рентгеновская съемка холоднокатаных с обжатием 20% и 50% образцов трип-стали ВНС9-Ш и стали 20Х15АНЗМД2 показал, что для обеих сталей с увеличением температуры снижается ширина дифракционных рефлексов (110) α -фазы, а для стали ВНС9-Ш характерна более выраженная асимметрия формы и большая ширина рефлексов.

7. Количество γ -фазы увеличивается, начиная от температуры нагрева 400°C для сплава ВНС9-Ш после обжатия 50% и от 600°C после обжатия 20% и от 500°C для сплава 20Х15АНЗМД2.

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

9. Обнаружена обратная пропорциональность между периодами решетки и ТКЛР. Для холоднокатаной ВНС9-Ш характерны максимальные периоды решетки (2,890-2,892 Å) и минимальные значения ТКЛР ($7,6-7,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), сталь 20Х15АНЗМД2 демонстрирует пониженный период решетки (2,888 Å) и более высокие значения ТКЛР ($8,5-9,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Сходная закономерность уже наблюдалась для отожженных при разных температурах образцах ВНС9-Ш.

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

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

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

13. Показано, что величины ТКЛР для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в двух трехфазных покрытиях, в которых присутствовали также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и в одном покрытии кубическая (с- ZrO_2), а в другом тетрагональная (t- ZrO_2) модификации оксида циркония, отличаются. Это свидетельствует о том, что термическое расширение в многофазной системе является продуктом взаимодействия со всеми компонентами смеси и определяется упругими термическими характеристиками этих компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Taylor R. E. Thermal expansion of solids // Cindas data series on material properties: USA, ASM International, Materials Park, OH 44073-0002. // – 1998. – Vol. 1-4. – 293 p.
- [2] James J. D., Spittle J. A., Brown S., Evans R. A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures // Measurement Science and Technology. – 2001. – Vol. 12. – P. 1-15.
- [3] Touloukian Y. S., Ho C. Y., Kirby R. K., Taylor R. E., Desai P. D. Thermal expansion - metallic elements and alloys // Thermophysical properties of matter - the TPRC data series: New York - Washington, IFI / Plenum. – 1975. – Vol. 12. – P. 11a.
- [4] Danilov S. E., Arbuzov V. L., Kazantsev V. A. Phase separation of solid solution in Fe-Ni and Fe-Ni-P alloys during irradiation, deformation, and annealing // The Physics of Metals and Metallography. – 2014. – Vol. 115. – №. 2. – P. 126-133.
- [5] Dimitrov C., Dimitrov O. Composition dependence of defect properties in electron irradiated Fe-Cr-Ni solid solutions // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1984. – Vol. 14. – P. 793-811.
- [6] Mantl S., Sharma B. D., Antesberger G. Positron annihilation studies on electron- and α -particle irradiated ${}^{75}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{12}\text{Fe}$ alloys // Philosophical Magazine A. – 1979. – Vol. 39. – P. 389-397.
- [7] Aliev S. S., Gruzin P. L., Men'shikov A. Z., Mogutnov B. M., Rodionov Yu. L., Shaposhnikov N. G. Low-temperature phase transformations in iron-nickel alloys upon electron irradiation // Metallofizika. – 1985. – Vol. 7. – №. 5. – P. 80-86.
- [8] Chamberod A., Laugier J., Penisson J. M. Electron irradiation effects on iron-nickel invar alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1979. – Vol. 10. – P. 139-144.
- [9] Arbuzov V. L., Danilov S. E., Druzhkov A. P., Pavlov V. A. Accumulation and annealing of radiation defects in Fe-Ni and Fe-Ni-P electron-irradiated alloys // Physics of Metals and Metallography. – 2000. – Vol. 89. – P. 373-377.
- [10] Danilov S. E., Arbuzov V. L., Kazantsev V. A. Radiation-induced separation

- of solid solution in Fe-Ni invar // *Journal of Nuclear Materials*. – 2011. – Vol. 414. – P. 200-204.
- [11] Couderchon G., Porteseil J. L. Some properties of nickel-rich commercial Fe-Ni alloys // *The Iron-Nickel Alloys*. – 1996. – P. 29-58.
- [12] Livshits B. G., Kraposhin V. S., Linetskii Ya. L. Physical properties of metals and alloys: Moscow, Metallurgiya. // – 1980. – 295 p.
- [13] Tian G., Wu S., Xiong Z., Lü S., Lanqing X. Effects of Si content and Ca modification on microstructure and thermal expansion property of Mg-Si alloys // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – Vol. 253. – P. 123260.
- [14] Wang X. Y., Yang J., Chi P. Z., Bahonar E., Tayebi M. Effects of the microstructure and precipitation hardening on the thermal expansion behavior of ZK60 magnesium alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 901. – P. 163422.
- [15] Dong N., Wang J., Ma H., Jin P. Effects of Nd content on thermal expansion behavior of Mg-Nd alloys // *Materials Today Communications*. – 2021. – Vol. 29. – P. 102894.
- [16] Rudajevová A., Kúdela S., Staněk M., Lukáč P. Thermal properties of Mg-Li and Mg-Li-Al alloys // *Materials Science and Technology*. – 2003. – Vol. 19. – №. 8. – P. 1097-1100.
- [17] Król M. Effect of grain refinements on the microstructure and thermal behaviour of Mg-Li-Al alloy // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – Vol. 133 – P. 237-246.
- [18] Duan S. W. Effects of cooling rates on precipitates in homogenized Al-Cu-Li alloy // *Materials Letters*. – 2021. – Vol. 293. – P. 129695.
- [19] Wang D. F. Effect of pre-strain on microstructure and micro-yield properties of Al-Cu-Li alloy // *Micron*. – 2021. – Vol. 148. – P. 103092.
- [20] Liu D. Y. The effect of Ag element on the microstructure characteristic evolution of an Al-Cu-Li-Mg alloy // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – Vol. 9. – №. 5. – P. 11121-11134.
- [21] Бецофен С. Я., Антипов В. В., Долгова М. И., Серебренникова Н. Ю.,

Кабанова Ю. А. Исследование фазового состава, текстуры и анизотропии свойств листов из сплавов системы Al-Cu-Li-Mg // Деформация и разрушение материалов. – 2017. – Vol. 1. – P. 24-30.

[22] Rioja R. J. Fabrication methods to manufacture isotropic Al-Li alloys and products for space and aerospace applications // Materials Science and Engineering: A. – 1998. – Vol. 257. – №. 1. – P. 100-107.

[23] Wang X. Y. Particle-stimulated nucleation and recrystallization texture initiated by coarsened Al_2CuLi phase in Al-Cu-Li alloy // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Vol. 10. – P. 643-650.

[24] Tang J. Effect of Zn content on the dynamic softening of Al-Zn-Mg-Cu alloys during hot compression deformation // Vacuum. – 2021. – Vol. 184. – P. 109941.

[25] Xu C. L. Dynamic recrystallization and precipitation behavior of a novel Sc, Zr alloyed Al-Zn-Mg-Cu alloy during hot deformation // Materials Characterization. – 2022. – Vol. 183. – P. 111629.

[26] Miao J. Deformation microstructure and thermomechanical processing maps of homogenized AA2070 aluminum alloy // Materials Science and Engineering: A. – 2022. – Vol. 834. – P. 142619.

[27] Yang Q. B. Effect of Al_3Zr particles on hot-compression behavior and processing map for Al-Cu-Li based alloys at elevated temperatures // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2020. – Vol. 30. – №. 4. – P. 872-882.

[28] Chen X. Constitutive modeling and microstructure characterization of 2196 Al-Li alloy in various hot deformation conditions // Journal of Manufacturing Processes. – 2020. – Vol. 59. – P. 326-342.

[29] Lin Y. C. A modified Johnson-Cook model for tensile behaviors of typical high-strength alloy steel // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – Vol. 527. – №. 26. – P. 6980-6986.

[30] Long S., Wu D., Wang S., Jiang Y., Xia R., Li S., Zhou Y., Peng P., Dai Q. An optimized constitutive model and microstructure characterization of a homogenized Al-Cu-Li alloy during hot deformation // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 929. – №. 25. – P. 167290.

- [31] Chen C. -L., Thomson R. C. Study on thermal expansion of intermetallics in multicomponent Al-Si alloys by high temperature X-ray diffraction // *Intermetallics*. – 2010. – Vol. 18. – №. 9. – P. 1750-1757.
- [32] Каблов Е. Н., Антипов В. В., Гирш Р. И., Серебренникова Н. Ю., Коновалов А. Н. Конструируемые слоистые материалы на основе листов из алюминий-литиевых сплавов и стеклопластиков в конструкциях летательных аппаратов нового поколения // *Вестник машиностроения*. – 2020. – №. 12. – P. 46-52.
- [33] Kablov, E. N., Antipov, V. V., Oglodkova, J. S., Oglodkov M. S. Development and application prospects of aluminum-lithium alloys in aircraft and space technology // *Metallurgist*. – 2021. – Vol. 65. – №. 1-2. – P. 72-81.
- [34] Бецофен, С. Я., Ашмарин А. А., Терентьев В. Ф., Грушин И. А., Гордеева М. И., Лебедев М. А. Влияние отпуска на фазовый состав и текстуру α - и γ -фаз трип-стали ВНС9-Ш // *Деформация и разрушение материалов*. – 2021. – №. 5. – P. 22-28.
- [35] Laptev A., Baufeld B., Swarnakar A. K., Zakharchuk S., Van der Biest O. High temperature thermal expansion and elastic modulus of steels used in mill rolls // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2012. – Vol. 21. – №. 2. – P. 271-279.
- [36] Gür C. H., Tekkaya A. E. Numerical investigation of non-homogeneous plastic deformation in quenching process // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – Vol. 319-321. – P. 164-169.
- [37] Kang S. H., Im Y. T. Thermo-elasto-plastic finite element analysis of quenching process of carbon steel // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2007. – Vol. 192-193. – P. 381-390.
- [38] Li H., Zhao G., Niu S., Huang C. FEM simulation of quenching process and experimental verification of simulation results // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 452-453. – P. 164-169.
- [39] Liu C. C., Xu X. J., Liu Z. A FEM modeling of quenching and tempering and

its application in industrial engineering // *Finite Elements in Analysis and Design*. – 2003. – Vol. 39. – №. 11. – P. 1053-1070.

[40] Teo K. B. K., Minoux E., Hudanski L., Peauger F., Schnell J. -P., Gangloff L., Legagneux P., Dieumegard D., Amaratunga G. A. J., Milne W. I. Microwave devices: carbon nanotubes as cold cathodes // *Nature*. – 2005. – Vol. 437. – P. 968.

[41] Wang Z., Yang D., Shi J., Yao Y. Approaching ultra-low turn-on voltage in GaN lateral diode // *Semiconductor Science and Technology*. – 2021. – Vol. 36. – №. 1. – P. 014003

[42] Madhusoodhanan S., Sabbar A., Atcitty S., Kaplar R. J., Mantooth H. A., Yu S. Q., Chen Z. High-temperature analysis of GaN-based blue-LEDs for future power electronic applications // *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*. – 2020. – Vol. 8. – №. 4. – P. 4186-4190.

[43] Stolk J., Gross M., Stolk M., Manthiram A. Synthesis and processing of nanocrystalline Ag-Fe-Ni for low thermal expansion-high conductivity thermal management applications // *Journal of Materials Research*. – 2001. – Vol. 16. – №. 2. – P. 340-343.

[44] Ryelandt S., Mertens A., Delannay F. Al/stainless-invar composites with tailored anisotropy for thermal management in light weight electronic packaging // *Materials & Design*. – 2015. – Vol. 85. – P. 318-323.

[45] Li C., Wang X., Wang L., Li J., Li H., Zhang H. Interfacial characteristic and thermal conductivity of Al/diamond composites produced by gas pressure infiltration in a nitrogen atmosphere // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 92. – P. 643-648.

[46] Chang J., Zhang Q., Lin Y., Shao P., Pei Y., Zhong S., Wu G. Thermal management applied laminar composites with SiC nanowires enhanced interface bonding strength and thermal conductivity // *Nanoscale*. – 2019. – Vol. 1. – P. 15836-15845.

[47] Tan Z., Chen Z., Fan G., Ji G., Zhang J., Xu R., Shan A., Li Z., Zhang D. Effect of particle size on the thermal and mechanical properties of aluminum composites reinforced with SiC and diamond // *Materials & Design*. – 2019. – Vol. 90. – P. 845-851.

- [48] Reiser J., Hoffmann A., Hain J., Jäntschi U., Klimenkov M., Hohe J., Mrotzek T. Thermal management materials based on molybdenum (Mo) and copper (Cu): Elucidation of the rolling-induced evolution of thermo-physical properties (e.g. CTE) // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 776. – P. 387-416.
- [49] Seiss M., Mrotzek T., Hutsch T., Knabl W. Properties and reliability of molybdenum-copper-composites for thermal management applications // *15th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm)*. – 2016. – P. 971-975.
- [50] Lee S. H., Kwon S. Y., Ham H. J. Thermal conductivity of tungsten-copper composites // *Thermochimica Acta*. – 2012. – Vol. 542. – P. 2-5.
- [51] Dong L. L., Ahangarkani M., Chen W. G., Zhang Y. S. Recent progress in development of tungsten-copper composites: fabrication, modification and applications // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2018. – Vol. 75. – P. 30-42.
- [52] Chen P., Luo G., Shen Q., Li M., Zhang L. Thermal and electrical properties of WCu composite produced by activated sintering // *Materials & Design (1980-2015)*. – 2013. – Vol. 46. – P. 101-105.
- [53] Chawla N., Shen Y. L. Mechanical behavior of particle reinforced metal matrix composites // *Advanced Engineering Materials*. – 2001. – Vol. 3. – P. 357-370.
- [54] Ziabari A., Torres P., Vermeersch B., Xuan Y., Cartoixà X., Torelló A., Bahk J. H., Koh Y. R., Parsa M., Ye P. D., Alvarez F. X., Shakouri A. Full-field thermal imaging of quasiballistic crosstalk reduction in nanoscale devices // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9. – P. 1-7.
- [55] Cheng W., Alkurdi A., Chapuis P. O. Coupling mesoscopic Boltzmann transport equation and macroscopic heat diffusion equation for multiscale phonon heat conduction // *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*. – 2020. – Vol. 24. – №. 3-4. – P. 150-167.
- [56] Chu K., Wang X., Li Y., Huang D., Geng Z., Zhao X., Liu H., Zhang H. Thermal properties of graphene/metal composites with aligned grapheme // *Materials & Design*. – 2018. – Vol. 140. – P. 85-94.

- [57] Zhang X., Xu Y., Wang M., Liu E., Zhao N., Shi C., Lin D., Zhu F., He C. A powdermetallurgy-based strategy toward three-dimensional graphene-like network for reinforcing copper matrix composites // *Nature Communications*. – 2020. – Vol. 11. – №. 1. – P. 1-13.
- [58] Shi X. L., Yang H., Shao G. Q., Duan X. L., Yan L., Xiong Z., Sun P. Fabrication and properties of W-Cu alloy reinforced by multi-walled carbon nanotubes // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 457. – №. 1-2. – P. 18-23.
- [59] Sidorenko D., Levashov E., Loginov P., Shvyndina N., Skryleva E., Yerokhin A. Self-assembling WC interfacial layer on diamond grains via gas-phase transport mechanism during sintering of metal matrix composite // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 106. – P. 6-13.
- [60] Ciupiński Ł., Kruszewski M. J., Grzonka J., Chmielewski M., Zieliński R., Moszczyńska D., Michalski A. Design of interfacial Cr_3C_2 carbide layer via optimization of sintering parameters used to fabricate copper/diamond composites for thermal management applications // *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 120. – P. 170-185.
- [61] Li J., Wang X., Qiao Y., Zhang Y., He Z., Zhang H. High thermal conductivity through interfacial layer optimization in diamond particles dispersed Zr-alloyed Cu matrix composites // *Scripta Materialia*. – 2015. – Vol. 109. – P. 72-75.
- [62] Chen H., Zheng F., Cheng W., Tao P., Song C., Shang W., Fu B., Deng T. Low thermal expansion metal composite-based heat spreader for high temperature thermal management // *Materials & Design*. – 2021. – Vol. 208. – P. 109897.
- [63] Kim Y. D., Oh N. L., Oh S. T., Moon I. H. Thermal conductivity of W-Cu composites at various temperatures // *Materials Letters*. – 2001. – Vol. 51. – №. 5. – P. 420-424.
- [64] Spratt J. P., Passenheim B. C., Leadon R. E., Clark S., Strobel D. J. Effectiveness of IC shielded packages against space radiation // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 1997. – Vol. 44. – №. 6. – P. 2018-2025.
- [65] URL: <http://www.spaceelectronics.com>.

- [66] Trukhanov A.V., Trukhanov S. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Korovushkin V. V., Turchenko V. A., Vinnik D. A., Yakovenko E. S., Zagorodnii V. V., Launetz V. L., Oliynyk V. V., Zubar T. I., Tishkevich D. I., Trukhanova E. L. Correlation of the atomic structure, magnetic properties and microwave characteristics in substituted hexagonal ferrites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 462. – P. 127-135.
- [67] August L. S. Estimating and reducing errors in MOS dosimeters caused by exposure to different radiations // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 1982. – Vol. 29. – №. 6. – P. 2000-2003.
- [68] URL: <http://www.thomasnet.com/articles/custom-manufacturing-fabricating/radiation-shieldingmaterials>.
- [69] Shimanovich D. L., Vorobjova A. I., Tishkevich D. I., Trukhanov A.V., Zdorovets M. V., Kozlovskiy A. L. Preparation and morphology-dependent wettability of porous alumina membranes // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 9. – P. 1423-1436.
- [70] Tishkevich D. I., Grabchikov S. S., Tsybul'skaya L. S., Shend'yukov V. S., Perevoznikov S. S., Trukhanov S. V., Trukhanova E. L., Trukhanov A. V., Vinnik D. A. Electrochemical deposition regimes and critical influence of organic additives on the structure of Bi films // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 735. – P. 1943-1948.
- [71] Tishkevich D. I., Grabchikov S. S., Lastovskii S. B., Trukhanov S. V., Zubar T. I., Vasin D. S., Trukhanov A. V. Correlation of the synthesis conditions and microstructure for Bi-based electron shields production // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 749. – P. 1036-1042.
- [72] Tishkevich D. I., Grabchikov S. S., Lastovskii S. B., Trukhanov S. V., Zubar T. I., Vasin D. S., Trukhanov A. V., Kozlovskiy A. L., Zdorovets M. V. Effect of the synthesis conditions and microstructure for highly effective electron shields production based on Bi coatings // *ACS Applied Energy Materials*. – 2018. – Vol. 1. – №. 4. – P. 1695-1702.
- [73] Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., Panina L. V., Kostishyn V. G., Turchenko

V. A., Trukhanova E. L., Trukhanov An. V., Zubar T. I., Ivanov V. M., Tishkevich D. I., Vinnik D. A., Gudkova S. A., Klygach D. S., Thakur P., Thakur A., Yang Y. Temperature evolution of the structure parameters and exchange interactions in $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 466. – P. 393-405.

[74] Fan W.C. Shielding considerations for satellite microelectronics // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 1996. – Vol. 43. – №. 6. – P. 2790-2796.

[75] El-Fiki S., El-Kameesy S. U., El-Nashar D. E., Abou-Leila M. A., El-Mansy M. K., Ahmed M. Influence of bismuth contents on mechanical and gamma ray attenuation properties of silicone rubber composite // *International Journal of Advanced Research*. – 2015. – Vol. 3. – №. 6. – P. 1035-1039.

[76] McCaffrey J. P., Mainegra-Hing E., Shen H. Optimizing non-Pb radiation shielding materials using bilayers // *Medical Physics Journal*. – 2009. – Vol. 36. – №. 12. – P. 5586-5594.

[77] Jia J. -H., Bai Sh. -X., Xiong D. -G., Chang J., Gao M. C-Q. Microstructure and properties of $\text{Cu}/\text{W}_{85}\text{Cu}/\text{Cu}$ composites for electronic packaging // *International Journal of Materials Science and Applications*. – 2016. – Vol. 5. – №. 2. – P. 84-88.

[78] McCaffrey J. P., Shen H., Downton B., Mainegra-Hing E. Radiation attenuation by lead and nonlead materials used in radiation shielding garments // *Medical Physics Journal*. – 2007. – Vol. 34. – №. 2. – P. 530-537.

[79] Strul D. Gamma shielding materials for MR-compatible PET // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2003. – Vol. 50. – №. 1. – P. 60-69.

[80] Yang X., Yunbo L., Mingchuan Zh. Investigation of microstructure and properties of $\text{Cu}/\text{WCu}/\text{Cu}$ thin sheet // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2012. – Vol. 41. – №. 7. – P. 1298-1301.

[81] Kim Y. D., Oh N. L., Oh S. T. Thermal conductivity of W-Cu composites at various temperatures // *Materials Letters*. – 2001. – Vol. 51. – №. 5. – P. 420-424.

[82] Uosif M. Properties of a some (Ag-Cu-Sn) alloys for shielding against gamma rays // *International Journal of Advanced Science and Technology*. – 2014. – Vol. 63. – P. 35-46.

- [83] Mangeret R., Carriere T., Beacour J. Effects of material and/or structure on shielding of electronic devices // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 1996. – Vol. 43. – №. 6. – P. 2665-2670.
- [84] Cione F. C., Souza A. C., Sene F. F., Rizzutto M. Al., Rossi J. L. The shielding against radiation produced by powder metallurgy with tungsten copper alloy applied on transport equipment for radio-pharmaceutical products // *International Nuclear Atlantic Conference*. – 2015. – Vol. 1. – №. 3. – P. 1607-1616.
- [85] Tishkevich D. I., Grabchikov S. S., Lastovskii S. B., Trukhanov S. V., Vasin T. I., Zubar D. S., Kozlovskiy A. L., Zdorovets M. V., Sivakov V. A., Muradyan T. R., Trukhanov A. V. Function composites materials for shielding applications: Correlation between phase separation and attenuation properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 771. – P. 238-245.
- [86] Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Trukhanov An. V., Turchenko V. A., Tishkevich D. I., Trukhanova E. L., Oleynik V. V., Yakovenko O. S., Matzui L. Yu., Vinnik D. A. Magnetic, dielectric and microwave properties of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1,2$) solid solutions at room temperature // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 442. – P. 300-310.
- [87] Trukhanov A. V., Grabchikov S. S., Solobai A. A., Tishkevich D. I., Trukhanov S. V., Trukhanova E. L. AC and DC-shielding properties for the $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}$ film structures // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 443. – P. 142-148.
- [88] Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Trakhanov An. V., Turchenko V. A., Tishkevich D. I., Trukhanova E. L., Yakovenko O. S., Matzui L. Yu. Investigation into the structural features and microwave absorption of doped barium hexaferrites // *Dalton Transactions*. – 2017. – Vol. 46. – №. 28. – P. 9010-9021.
- [89] Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., Kostishyn V. G., Panina L. V., Trakhanov An. V., Turchenko V. A., Tishkevich D. I., Trukhanova E. L., Yakovenko O. S., Matzui L. Yu., Vinnik D. A. Effect of gallium doping on electromagnetic properties of barium hexaferrite // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2017. – Vol.

111. – P. 142-152.

[90] Hou C., Song X., Tang F., Li Y., Cao L., Wang J., Nie Z. W-Cu composites with submicron- and nanostructures: progress and challenges // *NPG Asia Materials*. – 2019. – Vol. 11. – P. 74.

[91] Thornton J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1974. – Vol. 11. – P. 666-670.

[92] Weiss D., Gao H., Arzt E. Constrained diffusional creep in UHV-produced copper thin films // *Acta Materialia*. – 2001. – Vol. 49. – №. 13. – P. 2395-2403.

[93] Baker S. P., Kretschmann A., Arzt E. Thermomechanical behavior of different texture components in Cu thin films // *Acta Materialia*. – 2001. – Vol. 49. – №. 12. – P. 2145-2160.

[94] Keller-Flaig R. M., Arzt E. Mechanical and thermal expansion behavior of thin Fe-36 weight-%Ni invar films // *Advanced Engineering Materials*. – 2002. – Vol. 4. – №. 5. – P. 305-308.

[95] Fecht H. J. Intrinsic instability and entropy stabilization of grain boundaries // *Physical Review Letters*. – 1990. – Vol. 65. – №. 5. – P. 610-613.

[96] Wagner M. Structure and thermodynamic properties of nanocrystalline metals // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45. – №. 2. – P. 635-639.

[97] Harada J., Ohshima K. X-ray diffraction study of fine gold particles prepared by gas evaporation technique // *Surface Science*. – 1981. – Vol. 106. – №. 1-3. – P. 51-57.

[98] Eastman J. A., Fitzsimmons M. R., Thompson L. J. The thermal properties of nanocrystalline Pd from 16 to 300 K // *Philosophical Magazine B*. – 1992. – Vol. 66. – №. 5. – P. 667-696.

[99] Turi T., Erb U. Thermal expansion and heat capacity of porosity-free nanocrystalline materials // *Materials Science and Engineering: A*. – 1995. – Vol. 204. – №. 1-2. – P. 34-38.

[100] Lu K., Sui M.L. Thermal expansion behaviors in nanocrystalline materials with a wide grain size range // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1995. – Vol. 43. – №. 9.

– P. 3325-3332.

[101] Lee J. -G., Mori H. Solid solubility in isolated nanometer-sized alloy particles in the Sn-Pb system // *The European Physical Journal D.* – 2005. – Vol. 34. – P. 227-230.

[102] Fang W., Lo C. -Y. On the thermal expansion coefficients of thin films // *Sensors and Actuators A: Physical.* – 2000. – Vol. 84. – №. 3. – P. 310-314.

[103] Kuru Y., Wohlschlägel M., Welzel U., Mittemeijer E. J. Coefficients of thermal expansion of thin metal films investigated by non-ambient X-ray diffraction stress analysis // *Surface & Coatings Technology.* – 2008. – Vol. 202. – №. 11. – P. 2306-2309.

[104] Zoo Y., Adams D., Mayer J. W., Alford T. L. Investigation of coefficient of thermal expansion of silver thin film on different substrates using X-ray diffraction // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol. 513. – №. 1-2. – P. 170-174.

[105] Zhang H., Mitchell B. S. Thermal expansion behavior and microstructure in bulk nanocrystalline selenium by thermomechanical analysis // *Materials Science and Engineering: A.* – 1999. – Vol. 270. – №. 2. – P. 237-243.

[106] Wohlschlägel M., Welzel U., Maier G., Mittemeijer E. J. Calibration of a heating/cooling chamber for X-ray diffraction measurements of mechanical stress and crystallographic texture // *Journal of Applied Crystallography.* – 2006. – Vol. 39. – №. 2. – P. 194-201.

[107] Emery R., Rios O. R., Thompson M. J., Weiss D., Rack P. D. Thin film combinatorial sputtering of Al-Ce alloys: Investigating the phase separation of as-deposited solid solutions and determining the coefficient of thermal expansion // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2022. – Vol. 913. – P. 165271.

[108] Draissia M., Debili M. Y. Observation of phase separation in magnetron sputter-deposited Al-Cu thin films // *Philosophical Magazine Letters.* – 2005. – Vol. 85. – №. 8. – P. 439-444.

[109] Wöltgens H. -W., I. Friedrich I., Njoroge W. K., Theiss W., Wuttig M. Optical, electrical and structural properties of Al-Ti and Al-Cr thin films // *Thin Solid Films.* – 2001. – Vol. 388. – №. 1-2. – P. 237-244.

- [110] Portinha A., Teixeira V., Carneiro J., Dub S. N., Shmegeera R. Mechanical properties of ZrO_2 - Al_2O_3 nanostructured PVD coatings evaluated by nanoindentation // *Reviews on advanced materials science*. – 2003. – Vol. 5. – №. 4. – P. 311-318.
- [111] Sikola T., Spousta J., Dittrichova L., Benes L. Ion beam assisted deposition of metallic and ceramic thin films // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1997. – Vol. 127-128. – P. 673-676.
- [112] Teixeira V., Andritschky M. Residual stress and corrosion in high-temperature ZrO_2 coatings // *High Temperatures - High Pressures*. – 1993. – Vol. 25. – №. 2. – P. 213-219.
- [113] Teixeira V., Andritschky M., Fischer W., Buchkremer H. P., Stover D. Effects of deposition temperature and thermal cycling on residual stress state in zirconia-based thermal barrier coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 103-111.
- [114] Funke C., Mailand J. C., Siebert B., Vassen R., Stover D. Characterization of ZrO_2 -7 wt.% Y_2O_3 thermal barrier coatings with different porosities and FEM analysis of stress redistribution during thermal cycling of TBCs // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 94-95. – P. 106-111.
- [115] Cao G. Z., Brinkman H. W., Meijerink J., Vries K. J., Burggraaf A. J. Pore narrowing and formation of ultrathin yttria-stabilized zirconia layers in ceramic membranes by chemical vapor deposition/electrochemical vapor deposition // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – Vol. 76. – №. 9. – P. 2201-2208.
- [116] Zosel J., Deblauwe F., Guth U. Chemical sensors for automotive application // *Advanced Engineering Materials*. – 2001. – Vol. 3. – №. 10. – P. 797-801.
- [117] Kih J. S., Marzouk H. A., Reucroft P. J. Deposition and structural characterization of ZrO_2 and yttria-stabilized ZrO_2 films by chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 254. – №. 1-2. – P. 33-38.
- [118] Guinebretiere R., Soulestin B., Dager A. XRD and TEM study of heteroepitaxial growth of zirconia on magnesia single crystal // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol. 319. – №. 1-2. – P. 197-201.

- [119] Aita C. R., Wiggins M. D., Whig R., Scanlan C. M. Thermodynamics of tetragonal zirconia formation in nanolaminate film // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 79. – №. 2. – P. 1176-1178.
- [120] Ji Z., Haynes J. A., Ferber M. K., Rigsbee J. M. Metastable tetragonal zirconia formation and transformation in reactively sputter deposited zirconia coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 135. – №. 2-3. – P. 109-117.
- [121] Gao P., Meng L. J., Dos Santos M. P., Teixeira V., Andritschky M. Study of ZrO_2 - Y_2O_3 films prepared by rf magnetron reactive sputtering // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 377-378. – P. 32-36.
- [122] DeLoach J. D., Aita C. R., Loong C. -K. Growth-controlled cubic zirconia microstructure in zirconia-titania nanolaminates // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2002. – Vol. 20. – №. 5. – P. 1517-1524.
- [123] Teixeira V., Monteiro A., Duarte J., Portinha A. Deposition of composite and nanolaminate ceramic coatings by sputtering // *Vacuum*. – 2002. – Vol. 67. – №. 3-4. – P. 477-483.
- [124] Quadri S. B., Gilmore C. M., Quinn C., Skelton E. F., Gosset C. R. Structural stability of ZrO_2 - Al_2O_3 thin films deposited by magnetron sputtering // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1989. – Vol. 7. – №. 3. – P. 1220-1224.
- [125] Garvie R. C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals // *Journal of Physical Chemistry*. – 1978. – Vol. 82. – №. 2. – P. 218-224.
- [126] Aita C. R. Reactive sputter deposition of ceramic oxide nanolaminates: ZrO_2 - Al_2O_3 and ZrO_2 - Y_2O_3 model systems // *Surface Engineering*. – 1998. – Vol. 14. – №. 5. – P. 421-426.
- [127] Gao P., Meng L. J., Dos Santos M. P., Teixeira V., Andritschky M. Study of ZrO_2/Al_2O_3 multilayers // *Vacuum*. – 2002. – Vol. 64. – №. 3-4. – P. 267-273.
- [128] Zukerman I., Boxman R. L., Raveh A. Reactive magnetron sputtering of ZrO_2/Al_2O_3 coatings: alumina content and structure stability // *Journal of Coating Science and Technology*. – 2015. – Vol. 2. – №. 2. – P. 56-64.
- [129] Giannakopoulos A. E., Larsson P. -L., Vestergaard R. Analysis of Vickers indentation // *International Journal of Solids and Structures*. – 1994. – Vol. 31. – №.

19. – P. 2679-2708.

[130] Musil J., Sklenka J., Cerstvy R., Suzuki T., Mori T., Takahashi M. The effect of addition of Al in ZrO_2 thin film on its resistance to cracking // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 207. – P. 355-360.

[131] Musil J. Flexible hard nanocomposite coatings // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 60482-60495.

[132] Dieter G. E. *Materials selection and design* // *ASM Handbook*: ASM International. – 1997. – Vol. 20. – 2005 p.

[133] Watanabe H., Yamada N., Okaji M. Linear thermal expansion coefficient of silicon from 293 to 1000K // *International Journal of Thermophysics*. – 2004. – Vol. 25. – P. 221-36.

[134] Barshilia H. C., Deepthi B., Rajam K. S. Stabilization of tetragonal and cubic phases of ZrO_2 in pulsed sputter deposited ZrO_2/Al_2O_3 and ZrO_2/Y_2O_3 nanolayered thin films // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104. – №. 11. – P. 113532.

[135] Sheng S. H., Zhang R. F., Veprek S. Study of spinodal decomposition and formation of nc- Al_2O_3/ZrO_2 nanocomposites by combined ab initio density functional theory and thermodynamic modeling // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59. – №. 9. – P. 3498-3509.

[136] Zukerman I., Halabi M., Hayun S., Boxman R. L., Raveh A. Segregation as a driving force in the formation of nanocomposite $ZrO_2-Al_2O_3$ coatings // *Surface & Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 314. – P. 28-34.

[137] James J. D., Spittle J. A., Brown S. R., Evans R. W. A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures // *Measurement Science and Technology*. – 2001. – Vol. 12. – №. 3. – P. 1-15.

[138] Touloukian Y. S., Ho C. Y., Kirby R. K., Taylor R. E., Desai P. D. *Thermal expansion - nonmetallic solids* // *Thermophysical properties of matter - the TPRC data series*: New York - Washington, IFI / Plenum. – 1977. – Vol. 13. – 1786 p.

[139] Touloukian Y. S., Ho C. Y., Kirby R. K., Taylor R. E., Desai P. D. *Thermal expansion - metallic elements and alloys* // *Thermophysical properties of matter - the*

TPRC data series: New York - Washington, IFI / Plenum. – 1975. – Vol. 12. – 1436 p.

[140] Touloukian Y. S., Ho C. Y., Kirby R. K., Taylor R. E., Desai P. D. Thermal radiative properties - metallic elements and alloys // Thermophysical properties of matter - the TPRC data series: New York - Washington, IFI / Plenum. – 1970. – Vol. 7. – 1594 p.

[141] Touloukian Y. S. Thermophysical properties of high temperature solid materials: The MacMillan Company, New York Collier-MacMillan limited, London. // – 1967. – Vol. 1-6. – 1297 p.

[142] Gaal P. S., Taylor R. E. Thermal expansion of solids // Cindas data series on material properties: USA, ASM International, Materials Park, OH 44073-0002. – 1998. – Vol. 1-4. – P. 165-180.

[143] Morrell R., Barnett M., Hill G. J., Cain M. G. EC SMT project «CERAMELEC» WP10 - electric strength, final report // NPL Report CMMT Centre for Materials Measurement and Technology (A) 294. – 1999. – P. 1-46.

[144] Valentich J. A vitreous silica tube dilatometer for the measurement of thermal expansion of solids from - 195 to 1000°C // Journal of Materials Science. – 1979. – Vol. 14. – P. 371-378.

[145] Valentich J. An apparatus for the measurement of thermal expansion solids from 25°C to 1600°C in air // ISA Transactions: The Journal of Automation. – 1977. – Vol. 16. – №. 2. – P. 81-89.

[146] Upadhyaya A., Griffo A., German R. M. Optimization of solid-state and liquid-phase sintering using dilatometry // Thermal conductivity 24 / Thermal expansion 12: Lancaster, Pennsylvania, 17604, USA, Technomic Publishing Company, Inc. – 1999. – P. 393-404.

[147] Rothrock B. D., Kirby R. K. An apparatus for measuring thermal expansion at elevated temperatures // Journal of Research of the National Bureau of Standards - C: Engineering and Instrumentation. – 1967. – Vol. 71C. – №. 2. – P. 85-91.

[148] Touloukian Y. S., Ho C. Y., Kirby R. K., Taylor R. E., Desai P. D. Thermal expansion - metallic elements and alloys // Thermophysical properties of matter - the

- TPRC data series: New York - Washington, IFI / Plenum. – 1975. – Vol. 12. – P. 19a.
- [149] Taylor R. E., Rothrock B. D., Kirby R. K. Twin telescope methods // Thermal expansion of solids (Cindas data series on material properties): USA, ASM International, Materials Park, OH 44073-0002. – 1998. – Vol. 1-4. – Ch. 9. – P. 225-242.
- [150] Taylor R. E., Groot H. Thermophysical properties of POCO graphite // High Temperatures-High Pressures. – 1980. – Vol. 12. – №. 2. – P. 147-160.
- [151] Bobrov V. E., Bychkob S. G., Minkov S. V. Optical dilatometer / Patent SU 1768042 // Institut problem goreninya (SU). – 1992. – 4 p.
- [152] Wang H., Zhang Y. Y., He G. H., Wang B. Q., Zhou B. L. A Contactless CCD dilatometer for foil materials // International Journal of Thermophysics. – 1999. – Vol. 20. – №. 2. – P. 743-753.
- [153] Hahn T. A., Taylor R. E. Thermal expansion measurements using optical interferometry // Thermal expansion of solids (Cindas data series on material properties): USA, ASM International, Materials Park, OH 44073-0002. – 1998. – Vol. 1-4. – Ch. 6. – P. 181-192.
- [154] Ruffino G. Thermal expansion measurement by interferometry / Maglić K. D., Cezairliyan A., Peletsky V. E. // Compendium of thermophysical property measurement methods: Plenum Press, New York, London. – 1984. – Vol. 1. – Ch. 18. – P. 689-706.
- [155] ASTM E289-99 Standard test method for linear thermal expansion of rigid solids with interferometry // Statistical methods; hazard potential of chemicals; thermal measurements; manufacture of pharmaceutical and biopharmaceutical products: American Society for Testing and Materials International. – 1999. – Vol. 14.05. – 1426 p.
- [156] Leendertz J. A. Interferometric displacement measurement on scattering surfaces utilizing speckle effect // Journal of Physics E: Scientific Instruments. – 1970. – Vol. 3. – №. 3. – P. 214-218.
- [157] Lokberg O. J., Malmo J. T., Slettemoen G. A. Interferometric measurements of high temperature objects by electronic speckle pattern interferometry // Applied

Optics. – 1985. – Vol. 24. – №. 19. – P. 3167-3172.

[158] Kim S., Kim J. H., Lee J. K., Jarng S. S. Measurement of thermal expansion coefficients by electronic speckle pattern interferometry at high temperature // Journal of Materials Science Letters. – 1997. – Vol. 21. – №. 19. – P. 1753-1756.

[159] McKinstry H. A., Huang C. Y., McKinstry S. T., Taylor R. E. Thermal expansion by x-ray diffraction // Thermal expansion of solids (Cindas data series on material properties): USA, ASM International, Materials Park, OH 44073-0002. – 1998. – Vol.1-4. – Ch. 7. – P. 193-206.

[160] Touloukian Y. S., Ho C. Y., Kirby R. K., Taylor R. E., Desai P. D. Thermal expansion - metallic elements and alloys // Thermophysical properties of matter - the TPRC data series: New York - Washington, IFI / Plenum. – 1975. – Vol. 12. – P. 21a-23a.

[161] Antii M. -L., Babushkin O., Shen Z., Nygren M., Warren R. Thermal expansion behaviour of high melting point oxides // Key Engineering Materials. – 1998. – Vol. 164-165. – P. 279-282.

[162] Suzuki N., Kanomata T., Suzuki T., Sato K., Kaneko T., Yamagishi M., Endo S. Thermal expansion of MnRhP // Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – Vol. 281. – №. 2. – P. 77-80.

[163] Halvarsson M., Langer V., Vuorinen S. Determination of the thermal expansion of κ -Al₂O₃ by high temperature XRD // Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 76-77. – Part 1. – P. 358-362.

[164] Liu Q., An S., Qiu W. Study on thermal expansion and thermal shock resistance of MgO-PSZ // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 121. – №. 1-4. – P. 61-65.

[165] Merryman R. G., Kempter C. P. Precise temperature measurement in Debye-Scherrer specimens at elevated temperatures // Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – Vol. 48. – №. 4. – P. 202-205.

[166] Touloukian Y. S., Ho C. Y., Kirby R. K., Taylor R. E., Desai P. D. Thermal expansion - metallic elements and alloys // Thermophysical properties of matter - the TPRC data series: New York - Washington, IFI / Plenum. – 1975. – Vol. 12. – P. 14a.

- [167] Langelaan G., Saimoto S. Thermal expansion measurement of pure aluminum using a very low thermal expansion heating stage for x-ray diffraction experiments // *Review of Scientific Instruments*. – 1999. – Vol. 70. – №. 8. – P. 3413-3417.
- [168] Balakrishnan G., Sairam T. N., Kuppusami P., Thiumurugesan R., Mohandas E., Ganesan V., Sastikumar D. Influence of oxygen partial pressure on the properties of pulsed laser deposited nanocrystalline zirconia thin films // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – №. 20. – P. 8506-8510.
- [169] Бецофен С. Я., Антипов В. В., Князев М. И. Фазовый состав, текстура и анизотропия механических свойств сплавов Al-Cu-Li и Al-Mg-Li (Обзор) // *Деформация и разрушение материалов*. – 2015. – Vol. 11. – P. 10-26.
- [170] Lynch S. P., Wanhill R. J. H., Byrnes R. T., Bray G. H. Fracture toughness and fracture modes of aerospace aluminum-lithium alloys // *Aluminum-Lithium Alloys. Processing, Properties and Applications: Elsevier Inc., The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK; 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA*. – 2014. – Ch. 13. – P. 415-455.
- [171] Шестов В. В., Антипов В. В., Сенаторова О. Г., Сидельников В. В. Конструкционные слоистые алюмокомпозиты 1441-СИАЛ // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2013. – Vol. 9. – P. 28-31.
- [172] Антипов В. В., Колобнев Н. И., Хохлатова Л. Б. Развитие Al-Li сплавов и многоступенчатых режимов термической обработки // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2013. – Vol. 9. – P. 5-11.
- [173] Бецофен С. Я., Осинцев О. Е., Фэн Ц., Масюков С. А. Гетерогенность структуры при прокатке и отжиге Al сплавов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2004. – Vol. 9. – P. 14-19.
- [174] Reynolds A. P., Royster D. M. Retained mechanical properties of a new Al-Li-Cu-Mg-Ag alloy as a function of thermal exposure time and temperature // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1994. – Vol. 30. – №. 11. – P. 1485-1490.
- [175] Katsikis S., Noble B., Harris S. J. Microstructural stability during low temperature exposure of alloys within the Al-Li-Cu-Mg system // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – Vol. 485. – №. 1-2. – P. 613-620.

- [176] Hunsicker H. Y. Dimensional changes in heat treating aluminum alloys // Metallurgical Transactions A. – 1980. – Vol. 11. – P. 759-773.
- [177] Бецофен С. Я., Ильин А. А., Осинцев О. Е., Бецофен М. С. Фазовый состав и объемные эффекты фазовых превращений в алюминиевых сплавах // Металлы. – 2008. – Vol. 6. – P. 70-77.
- [178] Pearson W. B. A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys: Pergamon Press, London, New York, Nuclear Regulatory Commission №4303. // – 1958. – 1044 p.
- [179] Ashmarin A. A., Betsofen S. Ya., Lukin E. I. Effect of annealing on the phase composition and the linear thermal expansion coefficient of VNC9-Sh TRIP steel // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – Vol. 11. – P. 1397-1402.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Общество с ограниченной ответственностью
Научно - технический центр
«СИЛАТЕ»

109383, г. Москва, ул. Полбина 45-1

№ 42/23 от 12.06 2023 г.
Акт использования разработки

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
директора



Спиридонов С.П.

АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗРАБОТКИ

Настоящий акт составлен в том, что результаты, полученные в диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук Быкадорова Артема Никитича "Исследование теплового расширения Al-Li сплавов, трип-сталей и композитных покрытий ZrO_2/Al_2O_3 ", использованы в производственной деятельности ООО Научно-технический центр «СИЛАТЕ» при выполнении работ по нанесению износостойких покрытий на оснастку и инструменты порошкового производства.

Оптимизация коэффициентов термического расширения системы покрытие-подложка, проведенная с использованием методики на основе рентгеновской дифракции, представленной в диссертационной работе, позволила существенно увеличить срок службы оснастки и инструмента, используемых при изготовлении фильтров АИР-98МИ.02.00.023 и ПТС 61.03.00.206.

Технолог порошкового производства

Волков А.Н.