

# MATERIALS PHYSICS AND MECHANICS

**Vol. 30, No. 1, 2017**

# MATERIALS PHYSICS AND MECHANICS

## Principal Editors:

Dmitrii Indeitsev

*Institute of Problems of Mechanical Engineering  
of the Russian Academy of Science (RAS), Russia*

Andrei Rudskoi

*Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Russia*

**Founder and Honorary Editor: Ilya Ovid'ko**  
*Institute of Problems of Mechanical Engineering  
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Russia*

**Staff Editor: Anna Kolesnikova**

*Institute of Problems of Mechanical Engineering  
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Russia*

**Staff Editor: Andrey Falaleev**

*Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Russia*

## Editorial Board:

E.C. Aifantis

*Aristotle University of Thessaloniki, Greece*

K.E. Aifantis

*University of Florida, USA*

U. Balachandran

*Argonne National Laboratory, USA*

A. Bellosi

*Research Institute for Ceramics Technology, Italy*

A.K. Belyaev

*Institute of Problems of Mechanical Engineering (RAS), Russia*

S.V. Bobylev

*Institute of Problems of Mechanical Engineering (RAS), Russia*

A.I. Borovkov

*Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Russia*

G.-M. Chow

*National University of Singapore, Singapore*

Yu. Estrin

*Monash University, Australia*

A.B. Freidin

*Institute of Problems of Mechanical Engineering (RAS), Russia*

Y. Gogotsi

*Drexel University, USA*

R.V. Goldshtain

*Institute of Problems of Mechanics (RAS), Russia*

I.G. Goryacheva

*Institute of Problems of Mechanics (RAS), Russia*

D. Hui

*University of New Orleans, USA*

G. Kiriakidis

*IESL/FORTH, Greece*

D.M. Klimov

*Institute of Problems of Mechanics (RAS), Russia*

G.E. Kodzhaspirov

*Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Russia*

S.A. Kukushkin

*Institute of Problems of Mechanical Engineering (RAS), Russia*

T.G. Langdon

*University of Southampton, U.K.*

V.P. Matveenko

*Institute of Continuous Media Mechanics (RAS), Russia*

A.I. Melker

*Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Russia*

Yu.I. Meshcheryakov

*Institute of Problems of Mechanical Engineering (RAS), Russia*

N.F. Morozov

*St.Petersburg State University, Russia*

R.R. Mulyukov

*Institute for Metals Superplasticity Problems (RAS), Russia*

Yu.V. Petrov

*St.Petersburg State University, Russia*

N.M. Pugno

*Politecnico di Torino, Italy*

B.B. Rath

*Naval Research Laboratory, USA*

A.E. Romanov

*Ioffe Physico-Technical Institute (RAS), Russia*

A.M. Sastry

*University of Michigan, Ann Arbor, USA*

A.G. Sheinerman

*Institute of Problems of Mechanics (RAS), Russia*

N.V. Skiba

*Institute of Problems of Mechanics (RAS), Russia*

A. Thölén

*Chalmers University of Technology, Sweden*

R.Z. Valiev

*Ufa State Aviation Technical University, Russia*

K. Zhou

*Nanyang Technological University, Singapore*

## “Materials Physics and Mechanics” Editorial Office:

**Phone:** +7(812)591 65 28 **E-mail:** mpmjournal@spbstu.ru **Web-site:** <http://www.mpm.spbstu.ru>

International scientific journal “Materials Physics and Mechanics” is published by Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University in collaboration with Institute of Problems of Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences in both hard copy and electronic versions.

The journal provides an international medium for the publication of reviews and original research papers written in either Russian or English and focused on the following topics:

- Mechanics of nanostructured materials (such as nanocrystalline materials, nanocomposites, nanoporous materials, nanotubes, quantum dots, nanowires, nanostructured films and coatings).
- Physics of strength and plasticity of nanostructured materials, physics of defects in nanostructured materials.
- Mechanics of deformation and fracture processes in conventional materials (solids).
- Physics of strength and plasticity of conventional materials (solids).

*Materials Physics and Mechanics is indexed in Chemical Abstracts, Cambridge Scientific Abstracts, Web of Science Emerging Sources Citation Index (ESCI) and Elsevier Bibliographic Databases (in particular, SCOPUS).*

**МЕХАНИКА И ФИЗИКА МАТЕРИАЛОВ**

**Materials Physics and Mechanics**

**Том 30, номер 1, 2017 год**

## Редакционная коллегия журнала

### Главные редакторы:

д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН **Д.А. Индейцев**  
Институт проблем машиноведения РАН

д.т.н., академик РАН **А.И. Рудской**  
Санкт-Петербургский политехнический у-т Петра Великого

**Основатель и почетный редактор:** д.ф.-м.н. **И.А. Овидько**  
Институт проблем машиноведения РАН

**Ответственные редакторы:** д.ф.-м.н. **А.Л. Колесникова** и д.т.н. **А.П. Фалалеев**

### Международная редакционная коллегия:

д.ф.-м.н., проф. **А.К. Беляев**  
Институт проблем машиноведения РАН, Россия  
д.ф.-м.н. **С.В. Бобылев**  
Институт проблем машиноведения РАН, Россия  
к.т.н., проф. **А.И. Боровков**  
Санкт-Петербургский политехнический у-т Петра Великого, Россия  
д.ф.-м.н., проф. **Р.З. Валиев**  
Уфимский государственный технический университет, Россия  
д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН **Р.В. Гольдштейн**  
Институт проблем механики РАН, Россия  
д.ф.-м.н., академик РАН **И.Г. Горячева**  
Институт проблем механики РАН, Россия  
д.ф.-м.н., академик РАН **Д.М. Климов**  
Институт проблем механики РАН, Россия  
д.т.н., проф. **Г.Е. Коджаспиров**  
Санкт-Петербургский политехнический у-т Петра Великого, Россия  
д.ф.-м.н., проф. **С.А. Кукушкин**  
Институт проблем машиноведения РАН, Россия  
д.ф.-м.н., академик РАН **В.П. Матвеенко**  
Институт механики сплошных сред РАН, Россия  
д.ф.-м.н., проф. **А.И. Мелькер**  
Санкт-Петербургский политехнический у-т Петра Великого, Россия  
д.ф.-м.н., проф. **Ю.И. Мещеряков**  
Институт проблем машиноведения РАН, Россия  
д.ф.-м.н., академик РАН **Н.Ф. Морозов**  
Санкт-Петербургский государственный университет, Россия  
д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН **Р.Р. Мулюков**  
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Россия  
д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН **Ю.В. Петров**  
Санкт-Петербургский государственный университет, Россия  
д.ф.-м.н., проф. **А.Е. Романов**  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия  
д.ф.-м.н. **Н.В. Скиба**  
Институт проблем машиноведения РАН, Россия  
д.ф.-м.н., проф. **А.Б. Фрейдин**  
Институт проблем машиноведения РАН, Россия  
д.ф.-м.н. **А.Г. Шнейнерман**  
Институт проблем машиноведения РАН, Россия

Prof., Dr. **E.C. Aifantis**  
Aristotle University of Thessaloniki, Greece  
Dr. **K.E. Aifantis**  
University of Arizona, USA  
Dr. **U. Balachandran**  
Argonne National Laboratory, USA  
Dr. **A. Bellosi**  
Research Institute for Ceramics Technology, Italy  
Prof., Dr. **G.-M. Chow**  
National University of Singapore, Singapore  
Prof., Dr. **Yu. Estrin**  
Monash University, Australia  
Prof., Dr. **Y. Gogotsi**  
Drexel University, USA  
Prof., Dr. **D. Hui**  
University of New Orleans, USA  
Prof., Dr. **G. Kiriakidis**  
IESL/FORTH, Greece  
Prof., Dr. **T.G. Langdon**  
University of Southampton, UK  
Prof., Dr. **N.M. Pugno**  
Politecnico di Torino, Italy  
Dr. **B.B. Rath**  
Naval Research Laboratory, USA  
Prof., Dr. **A.M. Sastry**  
University of Michigan, Ann Arbor, USA  
Prof., Dr. **A. Thöhlén**  
Chalmers University of Technology, Sweden  
Prof. Dr. **K. Zhou**  
Nanyang Technological University, Singapore

Тел.: +7(812)591 65 28 E-mail: [mpmjournal@spbstu.ru](mailto:mpmjournal@spbstu.ru) Web-site: <http://www.mpm.spbstu.ru>

### Тематика журнала

Международный научный журнал "Materials Physics and Mechanics" издается Санкт-Петербургским политехническим университетом Петра Великого в сотрудничестве с Институтом проблем машиноведения РАН в печатном виде и электронной форме. Журнал публикует обзорные и оригинальные научные статьи на русском или английском языке по следующим тематикам:

- Механикаnanoструктурных материалов (таких как нанокристаллические материалы, нанокомпозиты, нанопористые материалы, нанотрубки, nanoструктурные пленки и покрытия, материалы с квантовыми точками и проволоками).
- Физика прочности и пластичности nanoструктурных материалов, физика дефектов в nanoструктурных материалах.
- Механика процессов деформирования и разрушения в традиционных материалах (твердых телах).
- Физика прочности и пластичности традиционных материалов (твердых тел).

Редколлегия принимает статьи, которые нигде ранее не опубликованы и не направлены для опубликования в другие научные издания. Все представляемые в редакцию журнала "Механика и физика материалов" статьи рецензируются. Статьи могут отправляться авторам на доработку. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

**Журнал "Механика и физика материалов" ("Materials Physics and Mechanics") включен в систему цитирования**  
**Web of Science Emerging Sources Citation Index (ESCI), SCOPUS и РИНЦ.**

## **Содержание**

<b>Preface</b>	<b>A5</b>
<b>Characteristic defects-corrosion damage and mechanical behavior of dual phase rebar</b>	<b>1</b>
Ch. Apostolopoulos, Arg. Drakakaki, Alk. Apostolopoulos, T. Matikas, A.I. Rudskoi, G. Kodzhaspirov	
<b>Formation mechanisms and the orientation of self-polarization in PZT polycrystalline thin films</b>	<b>20</b>
I.P. Pronin, S.A. Kukushkin, V.V. Spirin, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelov, D.M. Dolgintsev, V.P. Pronin, D.A. Kiselev, O.N. Sergeeva	
<b>Substrate influence on the mechanical properties of TiC/a-C coatings</b>	<b>35</b>
A.S. Kaygorodov, A.S. Mamaev	
<b>Микромеханизмы пластической деформации в нанодвойниковых материалах</b>	<b>40</b>
Н.В. Скиба, И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман, Я.В. Конаков	
<b>Механические испытания углепластика с эпоксидной матрицей</b>	<b>53</b>
В.А. Юдин, В.И. Ивлев, Н.Е. Фомин, А.Ф. Сигачев	
<b>Ползучесть твердой полиэфирной смолы</b>	<b>61</b>
В.И. Ивлев, А.Ф. Сигачев, Н.Е. Фомин, В.А. Юдин	
<b>Diffusion radius of triple junctions of tilt boundaries in Ni</b>	<b>68</b>
G.M. Poletaev, D.V. Novoselova, I.V. Zorya, M.D. Starostenkov	
<b>Синтез нанокомпозита «гам-металл-графен»</b>	<b>75</b>
В.Г. Конаков, И.Ю. Арчаков, Е.Н. Соловьева, С.Н. Голубев, А.В. Орлов	
<b>Моделирование механических характеристик нанокомпозитов «(nano)металл-графен» методом конечных элементов</b>	<b>86</b>
Б.Н. Семенов	
<b>Исследование механических свойств чистого никеля и нанокомпозита «Ni-YSZ» при растяжении, сжатии и усталостной нагрузке</b>	<b>93</b>
В.Г. Конаков, А.Р. Арутюнян, И.В. Ломакин, Е.Н. Соловьева, О.Ю. Курапова, Н.Н. Новик, И.Ю. Арчаков, И.А. Овидько	

## Contents

<b>Preface</b>	<b>A5</b>
<b>Characteristic defects-corrosion damage and mechanical behavior of dual phase rebar</b>	<b>1</b>
Ch. Apostolopoulos, Arg. Drakakaki, Alk. Apostolopoulos, T. Matikas, A.I. Rudskoi, G. Kodzhaspairov	
<b>Formation mechanisms and the orientation of self-polarization in PZT polycrystalline thin films</b>	<b>20</b>
I.P. Pronin, S.A. Kukushkin, V.V. Spirin, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelov, D.M. Dolgintsev, V.P. Pronin, D.A. Kiselev, O.N. Sergeeva	
<b>Substrate influence on the mechanical properties of TiC/a-C coatings</b>	<b>35</b>
A.S. Kaygorodov, A.S. Mamaev	
<b>Micromechanisms of plastic deformation in nanotwinned materials</b>	<b>40</b>
N.V. Skiba, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, Ya.V. Konakov	
<b>Mechanical testing of CFRP with epoxy matrix</b>	<b>53</b>
V.A. Yudin, V.I. Ivlev, N.E. Fomin, A.F. Sigachyov	
<b>Creep of solid epoxy resin</b>	<b>61</b>
V.I. Ivlev, A.F. Sigachyov, N.E. Fomin, V.A. Yudin	
<b>Diffusion radius of triple junctions of tilt boundaries in Ni</b>	<b>68</b>
G.M. Poletaev, D.V. Novoselova, I.V. Zorya, M.D. Starostenkov	
<b>Synthesis of gum-metal-graphene nanocomposite</b>	<b>75</b>
V.G. Konakov, I.Yu. Archakov, E.N. Solovieva, S.N. Golubev, A.V. Orlov	
<b>Finite-element models of mechanical characteristics of «(nano)metal-graphene» nanocomposites</b>	<b>86</b>
B.N. Semenov	
<b>Investigation of mechanical properties of nickel and “Ni-YSZ” nanocomposite at tension, compression and fatigue tests</b>	<b>93</b>
V.G. Konakov, A.R. Arutyunyan, I.V. Lomakin, E.N. Solovieva, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, I.Yu. Archakov, I.A. Ovid'ko	

## Congratulation to Professor Andrei Rudskoi on the Occasion of His Diamond Birthday Jubilee



On 19<sup>th</sup> of February 2017, Chief Editor of Material Physics and Mechanics Journal, Rector of Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Academician of the Russian Academy of Science, Professor Andrei Rudskoi, celebrates his 60<sup>th</sup> anniversary. A.I. Rudskoi is a recognized and competent scientist in the field of materials science and of metals forming. His notable achievements promote the development of scientific and technical progress.

A.I. Rudskoi significantly contributed to the development of the theoretical foundations and highly efficient technologies for the production of construction materials with high performance and special physicochemical properties. His research interests include theory and modeling of metals forming, powder and composite materials, materials for additive technologies, as well as theory of the formation of ultrafine structures by the means of intensive plastic flow. Likewise, he is passionate about the theory and technology of obtaining nanopowders, nanostructured materials and products by methods of plastic flow and thermomechanical treatment.

Under his leadership, technologies and production equipment of nanopowder metallic, ceramic and composite materials, including those utilizing the method of gas-phase synthesis at atmospheric pressure, have been developed and commercialized by industry. Similarly, manufacturing technologies for nanopowder-based products utilizing processes of nanopowder metallurgy with unique performance properties, have been methodically justified and implemented; theoretical foundations and technologies for intensive plastic flow of metals to produce nanocrystalline structures with high performance and special physicochemical properties had been developed.

Rudskoi's research results are widely used in machine building, instrument-making, chemical industry, as well as the development of specialized equipment and have been introduced in a number of enterprises and research organizations in Russia. Correspondingly, his research had laid foundations for the numerous educational programs in universities in Russia, Germany, Poland and China.

Professor Rudskoi is a chief editor of Material Physics and Mechanics journal and highly contributes into a quality increasing of material science researches. He is a member of the Presidium of the Presidential Council for economic modernization and innovative development in Russia, a member of the Presidium of the Presidential Council on Science and Education. He is a member of several scientific boards and commissions in these areas.

We wish him a long life and success in his endeavors for the benefit of science and education!

Editorial board

A6

## CHARACTERISTIC DEFECTS-CORROSION DAMAGE AND MECHANICAL BEHAVIOR OF DUAL PHASE REBAR

Ch. Apostolopoulos<sup>1</sup>, Arg. Drakakaki<sup>1\*</sup>, Alk. Apostolopoulos<sup>2</sup>, T. Matikas<sup>2</sup>,  
A.I. Rudskoi<sup>3</sup>, G. Kodzhaspirov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of Patras, Panepistimioupolis Rion, 26500 Patras-Greece

<sup>2</sup>University of Ioannina, Ioannina, Greece

<sup>3</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya 29, St. Petersburg, 195251, Russia

\*e-mail: drakakaki@mech.upatras.gr

**Abstract.** The demands for constructions with high mechanical performance, located in seismic areas, expressed through EC2 and EC8- part3, were importantly satisfied mainly with the use of Tempcore dual phase steel bars. High mechanical performance of dual phase steel comes from the combination of the mechanical properties of each individual phase. However, several times have been reported problems concerning their structural cohesion.

In the present study four different technical classes (DP) of reinforcing steel bars were used: B500c, B450c, B400c and B500b. SEM and EDX analyses were used, focusing not only on the internal defects regions of the materials (before and after corrosion), but also on the external areas affected by pitting corrosion. Moreover, in terms of the experimental procedure, mechanical tensile tests were conducted, on both corroded and non corroded reinforcing steel bar specimens and the pertinent results are analyzed.

The conclusion from the present study is that both internal and external defects constitute a major problem for constructions, by diminishing their mechanical performance and resulting in their premature failure.

### 1. Introduction

During the last years, extended disasters were reported after powerful earthquakes. These facts raise speculations concerning not only the structural integrity and the performance of the constructions, but also the sufficiency of the technical characteristics and demands of the high strength steel bars used. The demand for constructions with high mechanical performance in earthquake prone areas of the EU was expressed through Eurocode 2 [1], Eurocode8- part3 [2]. These regulations demanded the use of high mechanical performance steel (high strength and ductility) category c. This demand was satisfied with the adoption of Tempcore dual phase steel bars, which occupy an increasing market share and with the micro-alloyed steel bars as well.

As it is widely known, dual phase high performance steel, which is made of scrap metal, shows an external high strength zone (martensitic phase) and a softer core (ferrite-perlite phase). Beyond these two obvious phases, there is a transition zone called bainite phase. The high mechanical performance of dual phase steel comes from the combination of the mechanical properties of each individual phase, where the increased strength properties are credited to the presence of the outer martensitic zone, and the increased ductility to the ferito-perlitic core. Due to the coexistence of the different phases, an assumption could be made, that the continuity and the coherence of the structure of the specific type of steel is taken for granted. However, this anticipation is not always satisfied, since given the variety of the phases, there are distinct areas

of different types of crystal structures and consequently different types of mechanical behavior on each phase of the material. Moreover, quite often, final products suffer from surface and internal defects, which deteriorate the final product quality. These defects occur at the early stages of the casting of the steel bars, as it was analyzed in study [7], which was presented at the 11<sup>th</sup> International Scientific and Technical Conference, which took place in Saint Petersburg in Russia on 2015. Similar information is given in studies [3-6].

Studies [8, 9] are related to internal micro cracks, micro voids and non-metallic sulfide compounds (MnS, FeS), which react selectively to the presence of chlorides (coastal environment) and contribute towards their fast and dangerous swelling.

Inclusions, voids, cracks and micro-cracks can be formed within steel microstructure during solidification of steel, as Thomas [3] refers. Sulfur and phosphorus are undesirable impurities in steel, since they may lead to low toughness, poor weld ability and so on. As it has been proved by various studies, such as [10], the size and the morphology of sulfides in steel may cause additional problems. Large sulfides usually result in poor mechanical properties, and non-spherical sulfides are responsible for certain anisotropic properties due to their non determined shape, resulting in the diminishment of the materials performance.

However, internal defects are not the only factor that affects the internal structure of steel. Another important and equally harmful factor is the surrounding environment. A typical example is the saline environment, which is rich in chlorides, that performs an intense action. There are various examples of European countries, which are located in coastal environment, that need to confront the intense erosive activity which usually begins in the form of pitting corrosion. Pitting corrosion is a localized degradation of the corrosion resistance of the metal, which initiates by the penetration of some aggressive anions, such as Cl<sup>-</sup> ions, through ruptures found at discrete sites on the passivated film layer. It is a highly localized form of corrosive attack that leads to the loss of material. Study [11] refers that in some cases, if left to continue, then pitting may increase to full wall thickness perforation.

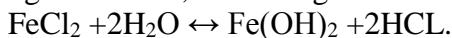
According to [12], pitting may act as an initiator of another, much localized corrosion like crevice corrosion, shielded by corrosion products and inter-granular corrosion at grain boundary region. It also acts as a local stress raiser to environmentally induced cracking viz. SCC (stress corrosion cracking) and HIC (hydrogen induced cracking). Pitting corrosion is one of the main causes of the performance deterioration and structural failures of industrial systems.

Once pitting has been initiated, the growth of the pits will depend on the charge difference of the electric field strength between the regions within and around the pits. Metal dissolution within the pits produces excessive charge. Negatively charged Cl<sup>-</sup> ions migrate from the surrounding area towards the pit cavity to induce the corresponding neutralization. The rate of Cl<sup>-</sup> migration (or pit propagation) depends on several factors such as pit shape, surface roughness and salt films concentration. Paul and Biswas [12] mention that the combination of all these factors results in a more aggressive pit environment than the critical chemistry needed to encourage pitting growth. After pitting initiation, growth is controlled by the following electrochemical reactions.

Anodic reactions inside the pit:

$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}_2 + 2\text{e}^-$  (dissolution of iron) [12]. The electrons given up by the anode (inner wall of the pit) flow to the cathode (passivated surface outside the pit) where they are discharged with the following cathodic reaction:

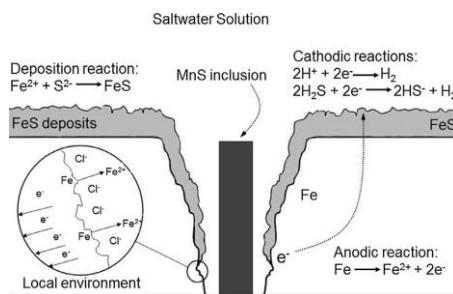
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2(\text{OH})^-$  [12]. The effect of these reactions is that the electrolyte within the pit is enriched with the positively charged ions, in contrast to the surrounding electrolyte of the pit, which becomes negatively charged. The positively charged pit attracts the negatively charged Cl<sup>-</sup> ions, increasing the acidity of the electrolyte according to the following reaction



The previous reaction produces HCl, which aggravates further dissolution of the metal,

producing more  $\text{Fe}^{++}$  within pit and hence excessive charge again by the above reaction. Consequently, the previously referred steps keep repeating, simulating pit growth to an autocatalytic process. Steel corrosion can be arisen from the exposure to corrosive media, such as sour gas or hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ), carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and free water. Frequently, relatively high operating temperatures and pressures get involved, which can further exacerbate the rate of corrosive attack. Furthermore, study [13] mentions that due to the possibility of the presence of a ‘cocktail’ of corrosive media, a simultaneous action of combined corrosion mechanisms may take place. The results of the experimental study, which was conducted by Apostolopoulos et al. [4], showed that for equal mass loss rates, due to corrosion process, among the embedded and the bare dual phase steel bar specimens, embedded specimens recorded higher mechanical degradation. This fact was associated with the higher surface damage which was observed due to pitting corrosion.

Various studies have been conducted by many researchers [5, 6, 7, 8, 14, 15, 16] on the detection of internal structural imperfections of the material and their development over time (under corrosion conditions). Avci et al. [17] in their study depict a sulfide area, as well as the surrounding dissolution mechanism of the material of the iron. This particular morphology, of protruding MnS at the center of a pit, is pretty common in the early stages of pit initiation and development. Notice also that MnS does not erode as fast as the surrounding Fe matrix during the initial stages of corrosion. The proposed mechanism of corrosion is depicted in Fig. 1. It is very likely that the adsorption of  $\text{Cl}^-$  ions in and around the strained regions of a MnS–Fe interface triggers the anodic dissolution of  $\text{Fe}^{2+}$  ions. It is important to reemphasize here that  $\text{Cl}^-$  ions are not involved in redox reactions, but catalyze the anodic processes by adsorbing on the surfaces around the MnS inclusions and by chasing away the conduction electrons of the strained matrix, which results in the anodic dissolution of iron from these regions as depicted in Fig. 1 [17].



**Fig. 1.** Corrosion mechanisms surrounding a MnS inclusion: refer to [17] for details.

The study that was conducted by Negheimish et al. [18] is worth noticing as well. In the frames of the specific study manganese sulfide [MnS] inclusions in steel rebar are examined, exposed to simulated concrete pore solution to understand their role in passive film, corrosion and pit propagation behavior. The results showed that MnS inclusions adversely affected the nature of passive film and accelerated corrosion and pit formation. Results of studies [6-7] refer to frequently occurring defects, the majority of which firstly appear during the casting procedure. This fact has an impact on the mechanical performance and the reliability of steel bars, since in many cases sulfide and microvoid areas act as stress concentration points or motivate micro cracks formation during the loading, a fact that has been mentioned in study [19] as well. The average stress concentration inside the inclusion is higher for more rigid inclusions. The properties which have been defined for the interface govern the average stress concentration around soft inclusions, but the stress concentration around the inclusions with higher rigidity factor is related to the properties of the matrix. Investigation of the size effect of the inclusion on the level of the stress concentration reveals a critical size of the inclusion where the stress concentration does not increase with the growth of the inclusion for a given applied

load and boundary conditions. However, during the violent loading, recycles may cause coalescences of critical importance for the steel, due to their proximity, forcing a multiple cracking phenomenon. This phenomenon has also been described in [20]. Moreover, according to [4, 6, 7, 15], corrosive environment also causes not only surface damage assisted by pits, but also damage within the outer surface, due to sulfide existence on the martensite area. This fact results in the extension of the damage in depth. According to the same study, rapid depletion of the ductility, or even failure, may occur in high strength and ductility dual phase steel bars, due to the combination of interior and exterior damage phenomena under strong stresses.

The main purpose of this study is to describe and to evaluate the influence of corrosion on dual phase steel bars and to estimate the degradation of its mechanical properties and performance, which is the result of the cooperation of the internal and the external damage, under those hazardous circumstances. What is also analyzed is the fact that induced damage is not owed only to internal defects, but also to the detriments resulting from the prevailing environment conditions, which are responsible for the development of the external damage.

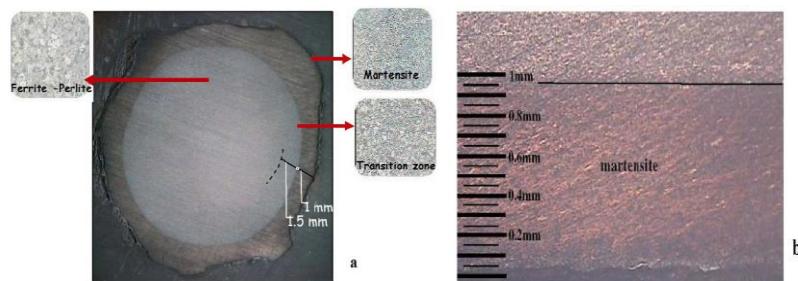
## 2. Experimental procedure

The materials used in the present study were four different technical classes (DP) of reinforced concrete steel bars, namely B500c, B450c, B400c and B500b, coming from European factories, which were produced by the same steel manufacturer using the “tempcore” method. The chemical composition, which is approximately the same for the four different steel bar categories, is presented in Table 1.

Table 1. Chemical composition of B500c, B450c, B400c and B500b steel bar categories.

	B500c, B450c, B400c, B500b
C, %	0.22
P, %	0.050
S, %	0.050
Cu, %	0.80
N, %	0.012

In Fig. 2 are shown representative optical micrographs of a DP-steel B500c ( $\Phi 12$ ), produced in this work, that were etched revealing the martensitic skin, the transition zone and the ferritic -perlitic core, upon immersion in a Nital solution 2 %. In the microstructures shown in Fig. 2, the bright grains are the ferrite phase and the dark ones are the martensite. At their transition zone, bainite phase can be recognized. At the same time, SEM and EDX analyses were used for the analysis of the fracture surfaces, focusing not only on the internal defects regions of the materials (before and after corrosion), but also on the external areas affected by pitting corrosion. Moreover, in terms of the experimental procedure, mechanical tensile tests were conducted, on both corroded and non corroded reinforcing steel bar specimens. The pertinent results are analyzed.



**Fig. 2.** Representative optical micrographs of a DP-steel B500c, etched, revealing the different phases discrimination, upon immersion in a Nital solution 2 %.

Half of the B500c specimens used have a 10mm diameter. The rest specimens have a 12 mm diameter and 510mm length each. All the steel specimens of Φ10 and Φ12 were taken from different sources. This process was followed not only for bare specimens but also for embedded, which were prepared in cylindrical shape with peripheral concrete cover equal to 10 mm, compressive strength equal to 20 MPa and C16/20 class of concrete.

As far as the rest three categories (B400c, B450c and B500b) are concerned, the specimens used had a nominal diameter of 16mm and 1m length. Besides these, two reference specimens, with 10 mm diameter, which belong in B500c steel bar category, were mechanically tested.

**2.1. Artificial Corrosion and the Mechanical Tests of the specimens.** The specimens used, (directly exposed to the corrosive medium) were inserted in a laboratory salt-spray exposure chamber, in accordance to the ASTM B117-94 [21] specification. The exposure of the bare and the embedded specimens to the corrosive medium was direct and was defined for the different periods of 15, 30, 45, 60, 75 and 90 days for the bare and of 30, 60 and 90 days for the embedded respectively.

The ASTM B117 [21] specification covers every aspect of the apparatus configuration, procedure and conditions required to create and maintain a salt spray (fog) testing environment. The selection of such a procedure for corroding the specimens, relies on the fact that the salt spray environment lies qualitatively closer to the natural coastal (rich in chlorides) conditions than any other accelerated laboratory corrosion test. In principle, the testing apparatus consists of a closed chamber in which a salted solution atomized by means of a nozzle, produces a corrosive environment of dense saline fog. The salt solution was prepared by dissolving 5 parts by mass of sodium chloride (NaCl) into 95 parts of distilled water (pH range 6.5–7.2). The temperature inside the salt spray chamber was maintained at 35 °C (+1.1–1.7) °C. The corrosion procedure was carried out at a cycle time of 3 hours resulting in 8 wet-dry cycles per day.

At each testing date specimens were removed from the salt spray chamber, washed with clean running water to remove any salt deposits from their surfaces and air-dried. The corrosion products were removed from the surface of the specimens by means of a wire brush, according to ASTM G1 specification [22]. The specimens were then weighted and the mass loss due to corrosion exposure was calculated with the use of equation (1):

$$\Delta m = [(m_0 - m_c) / m_0] * 100 \%, \quad (1)$$

where,  $m_0$  is the mass of non-corroded specimens and  $m_c$  the reduced mass of the corroded specimen. Both reference specimens (before corrosion) and specimens exposed to corrosion for different periods were subjected to tensile mechanical tests.

The tensile tests were performed according to the ISO/FDIS 15630-1 specification [23], using a servo-hydraulic MTS 250KN machine with a constant elongation rate of 2 mm/min. Each bar was cut to the tensile testing length of 510 mm, according to the standard. The mechanical properties, yield strength  $R_p$ , ultimate strength  $R_m$ , and uniform elongation  $A_{gt}$ , were determined.

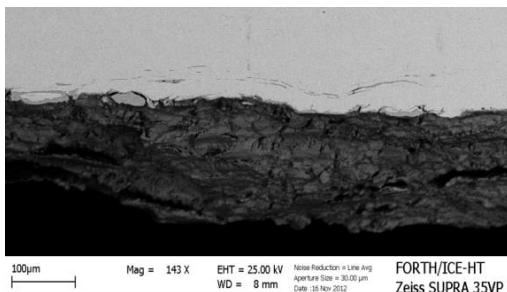
### 3. Results and Discussion

Results mainly refer to the most representative and significant cases of the mechanical behavior of the specimens, coming from the four different dual phase steel bar categories. A few specimens were additionally submitted to cross and longitudinal sections so as to properly formulate, after grinding and careful polishing, certain plates in the demanded geometry.

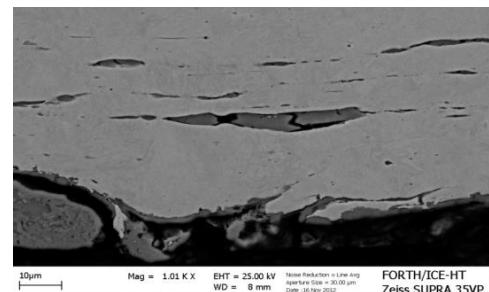
The preparation of the slide specimens for SEM analyses was performed as follows: Grinding and polishing of the samples were carried out on a Minimet TM grinder Polisher machine (Buehler ltd.). After normal grinding of the sample surfaces with SiC paper, diamond and  $\text{SiO}_2$  polishing compounds were used for producing stress free surfaces. Scanning electron microphotographs recorded with field emission scanning electron microscope (ZEISS, SUPRA

35VP) operating at 15 and 30 keV accelerating voltage. The microscope is equipped with backscattered electron detector and x-ray microanalysis system (QUANTA 200, BRUKER AXS) in order to get the appropriate information's from the surface structure of the samples.

Similar SEM-EDX analyses were performed on fracture surfaces (corroded and non-corroded), with the use of X rays, after rigorous polishing. For B500c dual phase steel bars, Φ12 diameter, the findings (before corrosion) revealed the existence of microcracks and microvoids in the material. These findings were detected locally and are characterized as internal defects of the materials. Moreover, through X rays diffusion, the appearance of pores was obvious at the external martensitic surface and at the same area high sulfide concentration was noticed. This fact increased the requirements for damage expansion at the inner area of the external surface (skin). Given the sensitivity of the sulfides to corrosion, in these areas, more attention is paid to items such as copper content, which are factors that should be attributed to the quality of the scrap metal used. From certain images of the specimens that were placed under treatment, was found that within 50 microns from the outer surface develops an area with elongated "dividing" undulations, which seems to obey on the shaping of the steel in steel bar, with Mn, Cu and Si (Figs. 3 and 4).

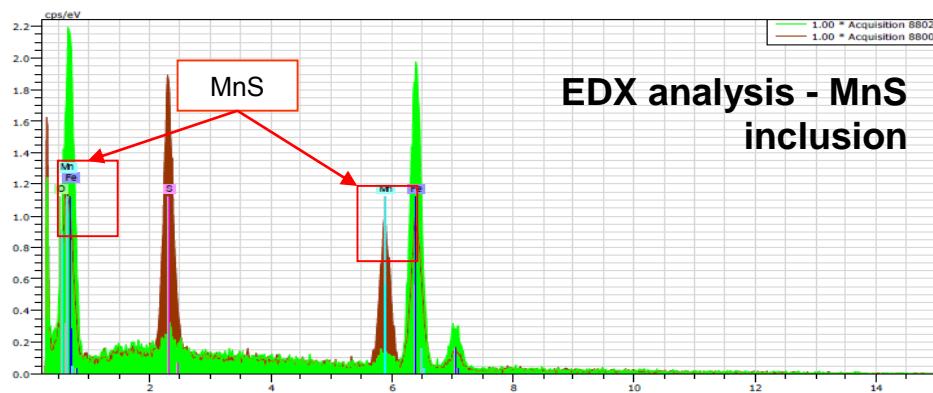


**Fig. 3.** Surface layer of 50  $\mu\text{m}$  thickness, with elongated "dividing" undulations, rich in MnS, Si and Fe oxides.



**Fig. 4.** Surface layer of 50  $\mu\text{m}$  thickness, with elongated "dividing" undulations, rich in MnS, Si and Fe oxides.

Such a phenomenon is considered to be quite common on the external surface, even before corrosion. Moreover, it should be noted that at these areas a native intergranular corrosion can be detected, even before the artificial corrosion of the specimens in the salt spray chamber. These phenomena, in combination with the extended sulfides (MnS, FeS) development in the outer zone of the material, constitute, without a doubt, a characteristic tendency of the material to corrosion (Fig. 5).



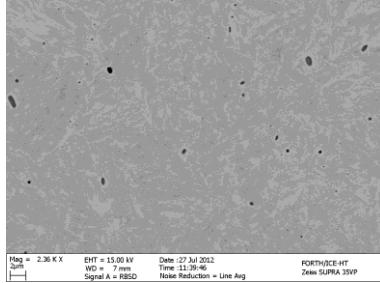
**Fig. 5.** Extended sulfide development in the outer area of the material.

Characteristic defects (oxides and sulfides), as well as intergranular corrosion phenomena, not only constitute very serious degradation factors for the material but they also have impact on its mechanical performance.

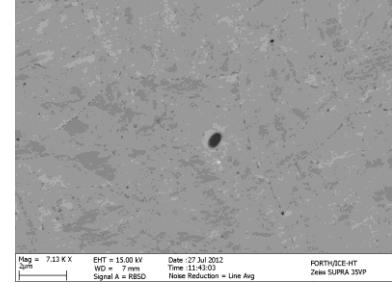
On non corroded steel bars B500c category, Φ12 diameter, which were subjected to tensile tests up to the neck appearance (before failure), several cross sectional areas at different depths were examined, via SEM optical processing. At those areas, several voids, inclusions and sulfides were revealed. Figure 6 shows a spot series (inclusions, sulfides) and voids which surround the granular groups and can affect the mechanical behavior of the limit load cases.

Figure 6 focuses on the martensitic area in 350 μm depth.

In Fig. 7 is presented an impressive microphotograph, where the grey spots are turning into polygonal patterns, each of which is surrounding grains groups.

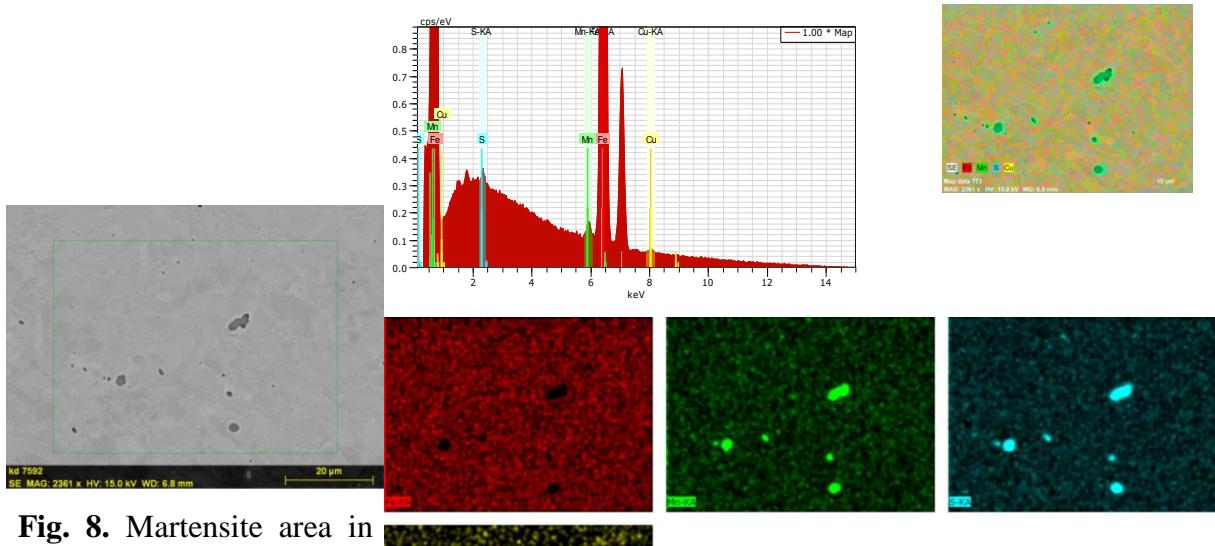


**Fig. 6.** Voids and inclusions in the martensitic zone.



**Fig. 7.** Voids surrounding grains groups.

Figures 8 and 9 derive from EDX process, which shows the existence of either visible or not visible sulfides as well as the dispersed copper (Cu), which is possibly owed to the scrap provenance of the material.



**Fig. 8.** Martensite area in 350 μm depth.

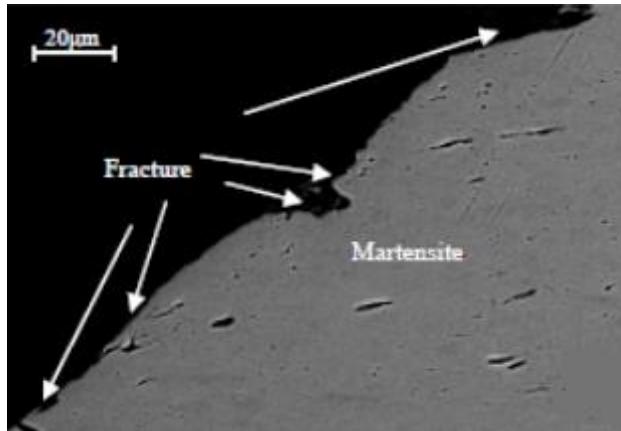


**Fig. 9.** Stoichiometry in 350 μm depth.

Figure 10, which has been taken from [6] study that processes on the same rebar group, presents a SEM analysis of a longitudinal cut in the fracture region in a non - corroded B450C specimen after tensile test.

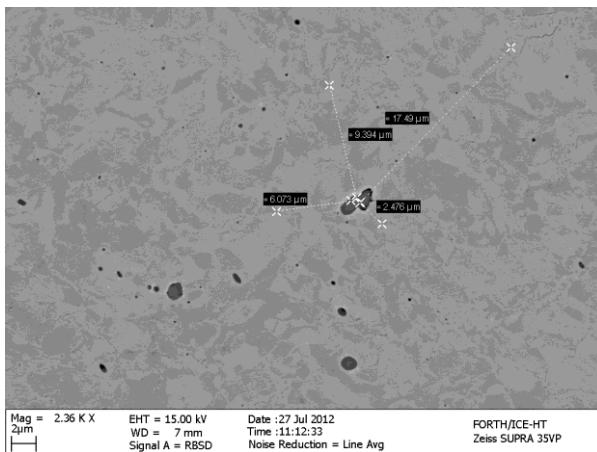
Certain results of the present experimental procedure, which were published in [6] and constitute a part of an ongoing study conducted by prof. Apostolopoulos prove that both defects

and voids have been obviously extended and oriented to the direction of the (growing) external applied load. The deviation from horizontality at 13-15 degrees is caused by the development of shear stresses (shear deformation is dominant) in the failure location of the specimen. Furthermore, at those areas, voids were more frequent. Certain of the voids, located near the fracture surface, were elongated in the tensile direction. The development of the particularly intense deformations in the fractured area clearly contributes to the elongation and coalescence of interior holes. On the fracture surfaces porosity and inclusions were recorded. In general, these two types of defects appear to have a significant impact on failure, since throughout the entire length they have their negative imprint. This information has already been mentioned in [6].



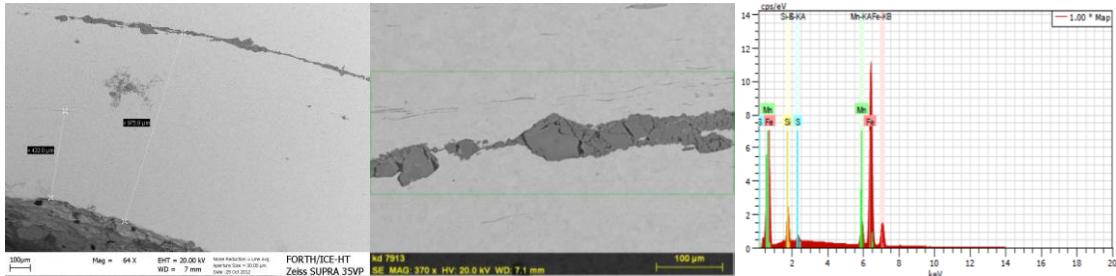
**Fig. 10.** Fracture surface (longitudinal cross section) of a non corroded specimen B450c [6].

Figure 11 is taken from Φ10 specimen, in 770 μm depth, where the martensitic zone ends and the transition zone (bainite) begins. At the area where the three metallurgical phases (martensite, ferrite and perlite) coexist, voids and sulfides detection was confirmed. Similar findings were recorded in ferritic-perlitic area, at 2500 μm depth.



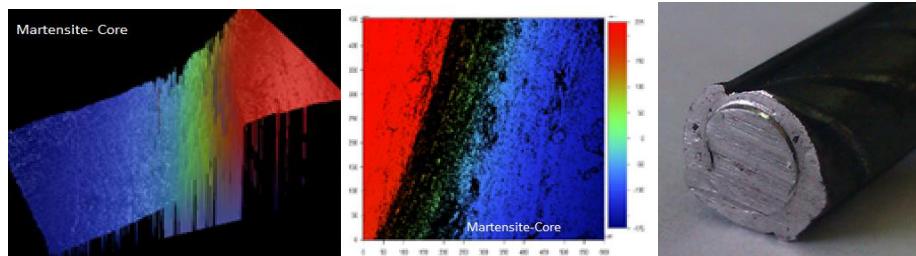
**Fig. 11.** Intense presence of sulfides on the transition zone of a Φ10 specimen, in 770 μm depth.

Certain important findings concerning a longitudinal section of a non corroded B500c steel bar, Φ10 diameter are presented in Figs. 12a-c. The elongated inclusion (2300 μm length) which has been detected in the martensite-bainite interface (transition zone) is characterized by the intense presence of sulfides, oxides and voids, which from one point of view have no “mechanical performance”. On the other hand, it constitutes a region, which in presence of chloride ions is responsible for the destruction of the surrounding iron (Fe).

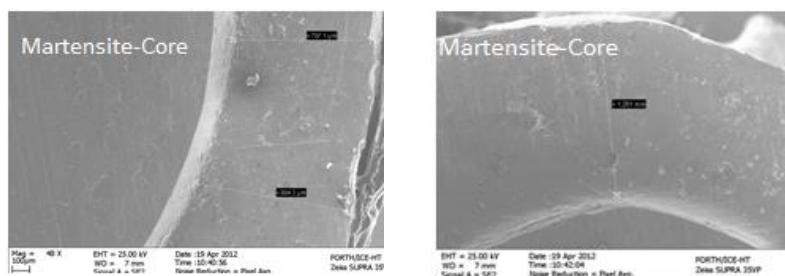


**Fig. 12.** (a). An important finding on a longitudinal section of a non corroded B500c steel bar with 10 mm diameter, (b). Intense presence of sulfides, (c). FeS and MnS identification through EDX image processing.

Moreover, it is believed that the coexistence and the continuance of the material between the phases of the martensite and the core (interface limits) is sustained and coherent. However, from a metallurgical point of view, it is not true. Reality lies in the fact that the interface is not coherent in the boundaries, between the ferritic-perlitic zones, as it is a region of different crystal types with subsequently different mechanical properties. Figs. 12a-b, 13, 14, and 15 confirm this view. Under laboratory investigation on the mechanical behavior of the transition zone, a Φ8 B500c steel bar sample was recorded (the martensitic percentage was calculated at 24 %), after the imposition of eccentric compressive load pointed at the martensitic skin of a cross section on the kinematic behavior of the gauge. In reference to this fact, Figs 13, 14, and 15 present various point of views, such as the surface of the slip area and the lower level of the core. Rupture of the two phases and slide lines can also be observed.

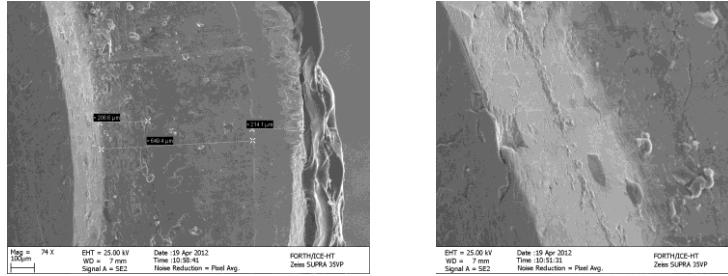


**Fig. 13.** Veeco Device shows the detachment between Martensite–Core (about 400  $\mu\text{m}$ ).



**Fig. 14.** (a, b). The area where the external martensitic skin slips towards the core is indicative.

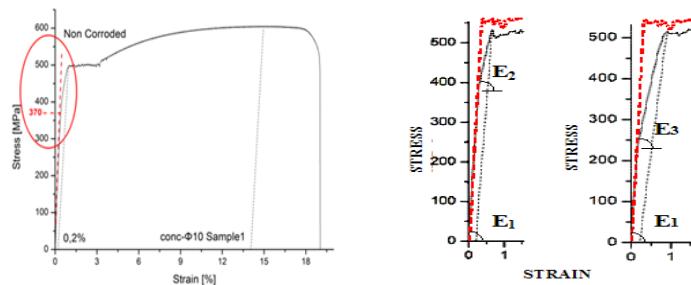
Further cross sections and focus (via EDX analysis) on the interface of the martensite and the transition zone (bainite) revealed silicon and iron oxides, as well as sulfides derived from the production process of the material. The extension of these findings, constitute possible threats for steel mechanical degradation. Mechanical degradation is owed to the fact that the previously referred oxides and sulfides cannot receive any load and for this reason they constitute potential sites for stress concentration development. This fact has been described in recent studies [10, 24, 25, 26].



**Fig. 15. (a, b).** The presence of concentric cracks peripheral to the degraded part of the martensitic skin.

It is well known that many researchers have reported the ductile failure mode of dual phase steels with major reports in studies [27, 28]. Studies [29, 30] attributed the failure to void formations resulting from the fracture of martensite elements and the detachment from the interface of the martensitic and ferritic-perlitic zone. Steinbrunner and Krauss [31] conducted a micro mechanical study so as to investigate the process of failure in dual phase steels and observed three mechanisms of void formation, namely, the detachment of interfaces, the fracture of martensite and the individual withdrawal of the martensite. Kang and Kwon [32] studied the fracture behavior of steel structure (in medium carbon steels) and observed that the ferrite-martensite interface decohesion was the predominant mode of the void nucleation and growth, where martensite structure was the lath type. Nam and Bae [16] showed that the overwhelming of the reports show that most of the voids that lead to fracture, were formed in the core- martensite interface, despite the initially cracked martensite. Ahmed et al. [8] mention 3 ways of void formation in grains: martensite cracking, detachment of the ferrite-martensite interface and detachment of the interface. They associate the failure mode with the percentage of martensite V<sub>M</sub> content, the void formation results in detachments on the ferrite-martensite interface, while the other two mechanisms appear in higher rates of martensite (V<sub>M</sub> more than 32 %). As far as the degradation of B500c steel bar category is concerned, it is thought to be owed to the detachment noticed between the different phases, instigated by the existence of the defects.

For the investigation of the mechanical behavior of the Φ10 B500c non-corroded specimens, five tensile tests were conducted, according to the standard, in a servo hydraulic MTS-100kN test system. The cross head speed of the automatic controller of the machine was 2mm/min and the tests took place at room temperature. During the most of these tensile loadings, a “knee” was observed at the elastic region. At the same time, elastic modulus reduction was recorded. A typical example is illustrated in Fig. 16, where the gradually deteriorating response of the material after corrosion is presented.



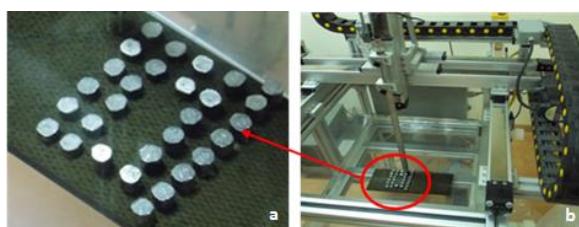
**Fig. 16.** Stress-strain curve of non-corroded specimen, Φ10, B500c category, with the appearance of a “knee”, in comparison with a corresponding corroded specimen.

The initial Young's modulus E<sub>1</sub>, appears to take different values E<sub>2</sub> and E<sub>3</sub>, in each case (non corroded and corroded respectively), in respect to the loads which are gradually imposed to the material. As a result, the relevant value of yield strength point corresponds to an increased strain.

The occurrence of a "knee" in the elastic region of the reference specimens, led to further tests. The tensile tests of the non-corroded (reference) rod B500c Φ10, were performed until the necking initialization. Afterwards, several cross sections of 10mm each were cut successively along the bar's length. After numbering the samples, as shown in Fig. 17 and Fig. 18a, they were tested with the non-destructive method of ultrasound C-Scan, see Fig. 18b.

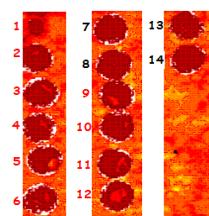


**Fig. 17.** Sample mapping.



**Fig. 18.** Ultrasound inspection of samples.

Ultrasound examination was performed so as to detect and evaluate any internal discontinuities in the structure of the bar. The examination showed that the samples with numbers 1-6, 9-12 demonstrated a structural defect in the interface of martensitic and ferritoperlitic cortex, as shown in Fig. 19.

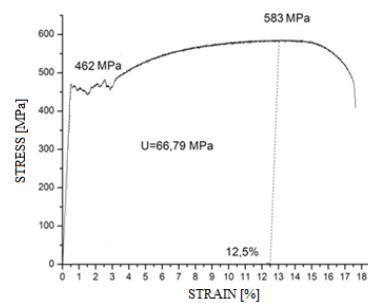


**Fig. 19.** Ultrasonic C-scan results.

However, the occurrence of "knee" in the elastic region along with the results (qualitative nature) of ultrasound process raised serious "hinds" regarding the non-consistent bonding of the martensitic cortex and the core, which led to further investigation. So, as to eliminate the possibility of structural defect in ferritic perlitic core of B500c, three mechanical tests were performed in the non-corroded specimens that had previously been lathed till they reached a 4 mm diameter, a point at which only the core remained. At this point, the results would allow us to know if there is an integral or an imperfect adhesion between the bainite and martensite phases. Figure 20 depicts a lathed specimen and Figure 21 presents its respective stress-strain diagram after a tensile test. In none of the three diagrams of the lathed specimens, did a "knee" occur in the elastic region.

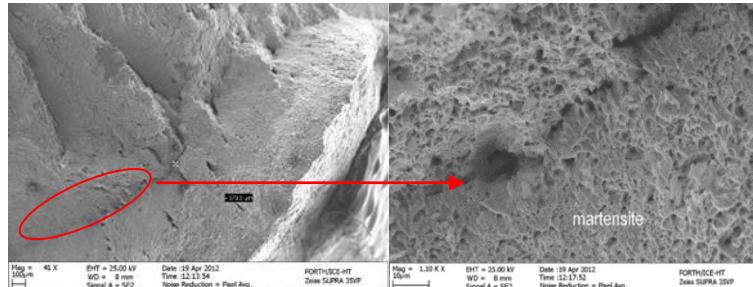


**Fig. 20.** Lathed specimen till core remains.



**Fig. 21.** A respective stress-strain diagram after a tensile test.

Excluding structural defect in the core of the material, the interest was focused on the examination of the fracture surface on the interface of the martensitic skin and the core, using Scanning Electron Micrographs analyses. Figures 22a,b clearly show a localized detachment in the interface of the martensite and the internal core of the pre-corroded material.



**Fig. 22.** (a, b). A detachment of the corroded martensitic skin can satisfactorily explain the formation of the "knee" in the elastic region. Focus on the boundary between the martensite and the core of the cross section.

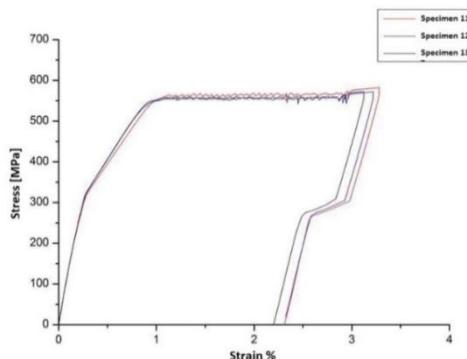
In Fig. 22, the crack is located in a distance of approximately 700 µm from the external surface of the steel bar. This distance coincides with the average thickness of the martensitic cortex in dual-phase steel B500c, with a nominal 10 mm diameter. Taking these results into account, it can be suggested that the mechanical performance of certain series of steel specimens was not reliable.

Further tensile tests were conducted as well. Results given from B400c category, Φ16 (with a nominal 16 mm diameter), dual phase steel bars also show local irregularities close to the yield stress point and in the elastoplastic area. It should be noted that for the specific category, martensite constitutes the 27.50 % of the cross sectional area.

Conclusively, it appears that mechanisms like debonding and decohesion may initiate in several locations and in some of them lead to local detachment of the two metallurgical phases (Fig. 22).

These findings constituted the trigger for further investigation and several additional tensile tests as well. Within one of these tests in a non-corroded (reference) B500c Φ10 specimen, ultrasonic examination was performed, so as to detect and evaluate any internal discontinuities in the structure of the bar (Figs. 17, 18 and 19). The examination results showed that the areas located closer to the “neck” formation presented more structural defects in the interface of martensitic and ferritoperlitic cortex.

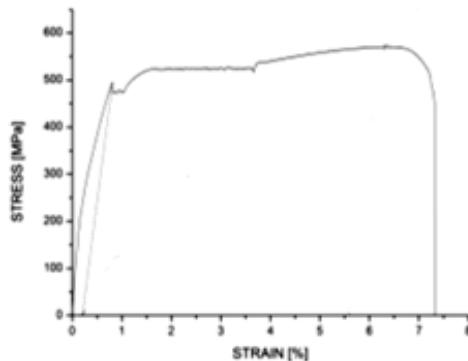
Similar bilinear behavior was also performed by the Φ12, B500c dual phase steel bar specimen series, which was elastoplastically loaded up to a 3 % deformation, during both loading and unloading (Fig. 23).



**Fig. 23.** Stress-strain curves for Φ12 non-corroded specimens, during tensile tests and unloading, with the “knee” appearance in both loadings.

Through the “knees” appearance, which resulted from the loads, a drop in the elasticity modulus was observed as well. This drop was in respect with the gradually imposed loads. It can be easily noticed that the strain corresponding to the yield point, appears particularly increased until the threshold of the yield strength of the material. The “knee” formation is probably owed to the production mode of the material.

During the tensile tests that were performed on corroded specimens, similar things were recorded as well. Figure 24 presents the stress-strain test of a corroded specimen, where the “knee” appearance is obvious. The gradual decline of the recorded stress, under which the “knee” formation occurs, appears to be associated with the degree of corrosion of the material. This phenomenon may be attributed to the corrosive agent that is responsible for both the gradual “softening” of the martensitic zone, due to the ageing that corrosion provokes, and for the development of pitting corrosion on the surface, which increases with regard to the degree of corrosion. The synergy of these two functions seems to be acting as a factor for further degradation of the material, given the fact that damage appears to be constantly spreading.



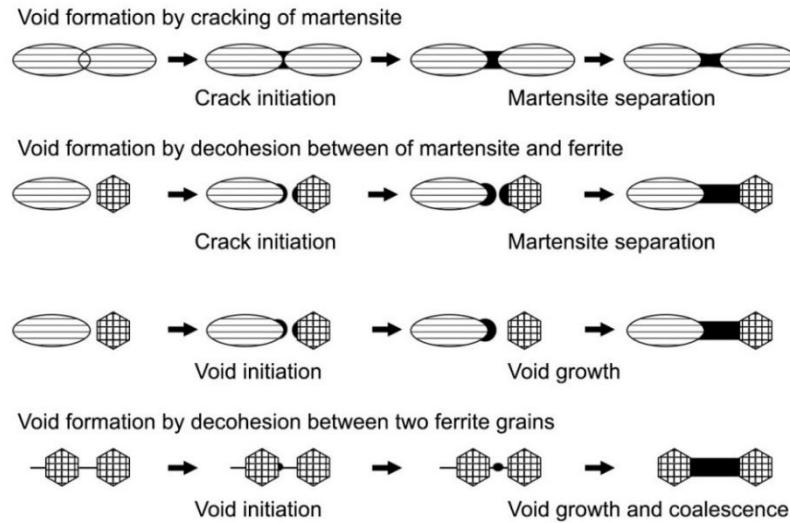
**Fig. 24.** Stress-strain curve for a  $\Phi 12$  specimen, after 45 days of corrosion, during tensile test, with the “knee” appearance.

A worth-referring study, which deals with the “knee” appearance and the local detachment of the martensitic zone, is [33], from Masafumi Azuma. In that study, an effort was made to examine the response of each phase (martensite, ferritic-perlitic) to the loading imposed. According to the noticed behavior, martensite particles and ferrite grains present different strains even though the strain given is the same. To be more precise, strain in the martensite phase is much lower than the one in ferrite, although martensite particles deform plastically. It appears that the wide diversification is related to the shape and the distribution of the martensite particles in the ferrite matrix. A typical example is the low strain expressed by the ferrite grains, which are surrounded by the particles that comes in contrast with the high deformation of the isolated ferrite grains. The equiaxed martensite particles record lower deformation. According to [33], the strains are averaged at each strain.

The four more characteristic types of void formations are presented in Fig. 25:

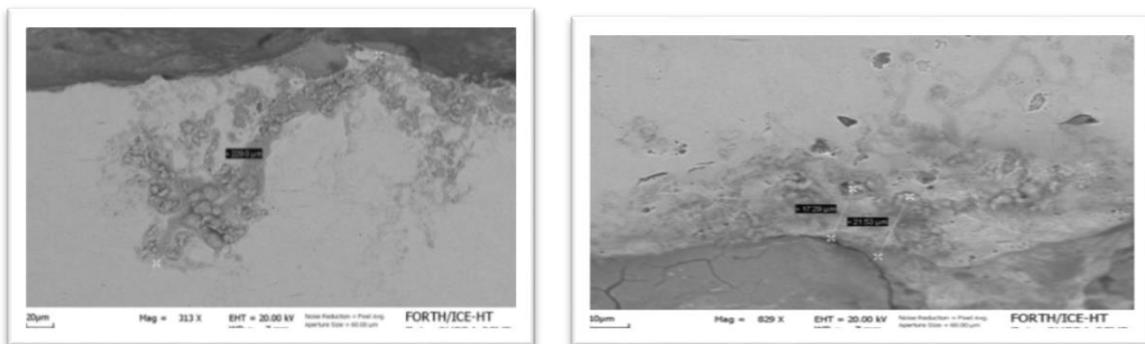
- void initiated by cracking of a martensite particle,
- void initiation by decohesion at the interface between ferrite and martensite and coalescence of two voids formed at the end of martensite particles,
- void initiation by decohesion at the interface between ferrite and martensite and growth of a void formed at the end of a martensite particle and
- void formation by decohesion at the ferrite/ferrite grain boundary.

Through this depiction, it can be easily understood that the interaction among the existing internal and external defects is not a rare phenomenon, on the contrary, it is usually inevitable. This interaction is considered to be responsible for many failure scenarios of the material, as it can also be proved by the laws of Applied Fracture Mechanics.



**Fig. 25.** Illustration of the four more characteristic types of void formation mechanisms between martensite particles in dual phase steels [33].

Namely, pitting, chloride and sulfide presence on the steel bars is considered to be very critical, since their interaction and their simultaneous action results in notches or cavities formation, or even in combined pitting. This interaction increases with corrosion exposure, leading to the initiation of corrosion paths formation (Fig. 26). Moreover, due to the increasing imposed deformation, there is a critical point at which crack growth and strain cannot continue. This is the point at which the hardening capacity is exhausted and final failure takes place.



**Fig. 26.** Formation of corrosion paths.

Elaborating the external surface of dual phase steel bar and more specifically the quantification of the artificial corrosion damage, various measurements needed to be taken concerning not only the conventional term of mean mass loss, but also the mean and the maximum pit depth, as well as the mean and the maximum pit area.

For this reason, two specimen series (B500c, Φ12, 510 mm length, dual phase steel bar category) were prepared. In the first specimen group 18 bare specimens were included. In the second group 12 embedded specimens were included. The latter were constructed in cylindrical shape, with peripheral concrete cover 10 mm and C16/20 class of cement. Three specimens of each group were used as reference- non corroded cases. All the rest were inserted in the salt spray chamber for different exposure periods. For each exposure period, three specimens of each group were examined. Bare specimens were organized to 6 exposure periods (0, 15, 30, 60, 75, 90 days) and the embedded ones were organized to 4 exposure periods (30, 60, 90 days). After the completion of each predetermined period, the specimens were exported from the chamber and they were cleaned according to the pertinent standards. Mass loss was measured

for each specimen, and all the steel surfaces were meticulously examined, considering pitting corrosion, before the execution of the tensile tests. The results concerning mass loss and pitting measurements as well as the mechanical properties, or in other words the quantification of the artificial damage of both bare and embedded B500c steel bar categories Φ12 diameter, are presented in Tables 2,3.

Mass loss of bare steel bar specimens, constantly increases up to 12.48 % for a corrosion duration up to 90 days. Maximum pit depths values increase as well. On the contrary, pitting areas do not vary significantly. It is worth referring that pitting measurements in bare specimens demonstrate a uniform type of corrosion, in contrast to the corresponding results for the embedded case, where pitting corrosion is the dominant.

It should also be explained that for pit depth measurements, what was taken into consideration was the deduction between the initiation and the ending point of each pit, as well as the uniform reduction of the nominal diameter, which is owed to uniform corrosion. Consequently, a pit depth measurement in the present study equals to the sum of those two lengths.

Table 2. Pitting measurements and mechanical properties on embedded specimens, B500c category, Φ12 steel bar diameter, C16/20 type of concrete.

Exposure Time, Days	Mass Loss, %	Pitting measurements				Mechanical properties			
		Mean Pit Depth, μm	Max Pit Depth, μm	Mean Pit Area, mm <sup>2</sup>	Max Pit Area, mm <sup>2</sup>	(Rp), MPa	(Rm), MPa	Agt, %	(U), MPa
0	0	-	-	-	-	561,43	654,13	9.36	58.63
30	0.48	143	230	0.899	3.244	558.53	651.92	9.24	55.82
60	0.50	176	303	0.837	3.274	557, 41	650,08	8.74	52.50
90	0.65	172	393	0.919	3.448	556.90	647,90	8.35	50.12

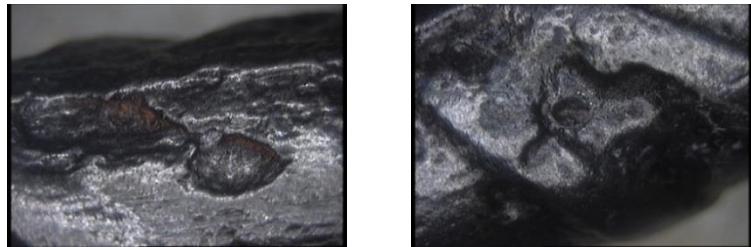
Table 3. Pitting measurements and mechanical properties of bare steel bars B500c category, Φ12 diameter.

Exposure Time, Days	Mass Loss, %	Pitting measurements				Mechanical properties			
		Mean Pit Depth, μm	Max Pit Depth, μm	Mean Pit Area, mm <sup>2</sup>	Max Pit Area, mm <sup>2</sup>	(Rp), MPa	(Rm), MPa	Agt, %	(U), MPa
0	0	-	-	-	-	561.43	654.13	9.36	58.63
15	2.53	213	275	0.924	1.971	537.64	635.49	8.23	51.36
30	6.69	283	400	1.155	2.239	506.61	595.62	7.14	38.65
60	9.47	285	365	1.278	2.472	490.53	572.78	6.08	34.17
75	11.42	321	525	1.3635	3.04	467.80	548.11	5.54	29.48
90	12.48	350	548	1.18	2.209	453.29	530.99	4.85	25.17

On the contrary, mass loss of embedded steel bars, does not significantly vary between 30 and 60 days of corrosion (0.48 %-0.50 %). Something similar happens to the maximum areas affected by this factor as well. However, pitting maximum depth is steadily increasing. Maximum pit depth is equal to 393 μm for 0.65 % mass loss of the embedded specimens, while the same pit depth is reported for more than 10 % mass loss of the bare specimens. This fact confirms the assessment for pitting corrosion on the embedded specimens.

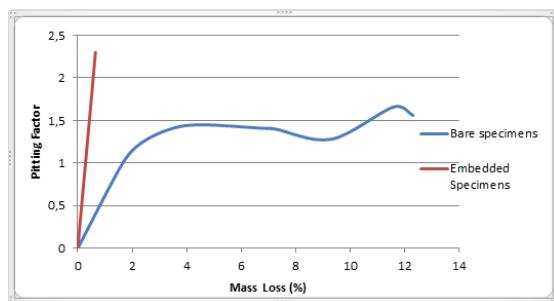
Moreover, certain further conclusions were made concerning pitting development: This particular behavior is associated with both the proximal pitting fusion phenomena and their further development see: Figs. 27a,b. Certain brief conclusions are given below:

- It is a common phenomenon for two close pits to extent to a larger one.
- Another case is the appearance of a localized damage due to concentrated pits along with localized corrosion
- There are different shapes of pits, such as shallow and extended, or deep and narrow with steep pit walls, or even pits that contain inner pits.
- Usually, the pit is located on the base of the rib, where a higher stress concentration will occur during loading.



**Fig. 27. (a, b).** Various pitting shapes, (shallow, deep, sharp) constitute possible stress concentration positions.

Figure 28 graphically presents the change of the pitting factor (max pit depth/ mean pit depth) in reference to the mass loss, in red color for the embedded specimens and in blue color for the bare specimens, until 90 days of corrosion. It can be concluded that for mass loss about 0.65 % maximum pit depth value is about  $400\mu\text{m}$  for embedded specimens. The same diagram shows that for mass loss lower than 0.50 %, pitting factor value is about 1.60. The same pitting factor value corresponds to 12 % mass loss for the bare specimens.



**Fig. 28.** Change of the pitting factor of the B500c,  $\Phi 12$ , bare and embedded specimens in reference to mass loss (%).

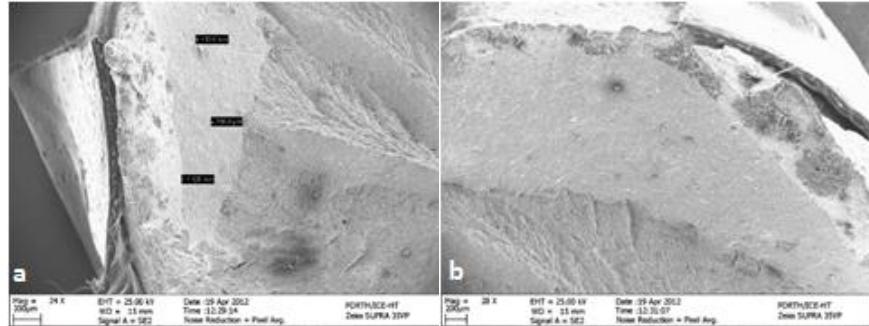
On the other hand, for bare specimens it can be concluded that for mass loss about 2.5 %, pitting factor values range from 1.20 to 1.30. For mass loss about 10 % a range from 1.30 to 1.40 is recorded, while for mass loss about 12.50 % the values increase to a range from 1.35 to 1.60.

Conclusively, pitting factor values, which were taken from embedded specimens with low mass loss percentages (about 0.65 %) can depict in a very realistic way the corrosion effect on steel. Through these results, the importance of the external pitting factor on a critical failure mechanism is obvious, revealing the urgency of thorough study of its initiation and expansion.

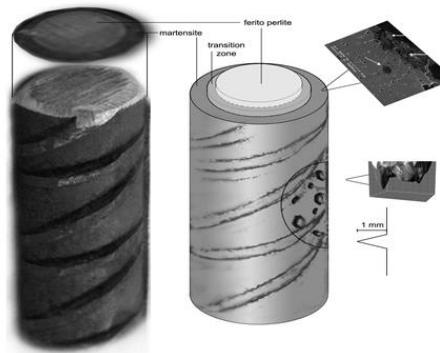
Finally, SEM and EDX analyses, which revealed a gradual reduction of the adhesion between the two phases due to their imminent separation, strengthened our thoughts: see Figs. 29a,b.

The multiple responses of the phases of the material are owed to the differences between the metallurgical structures and the different strain hardening and strain rate sensitivity. The combined damage on the martensitic phase, due to corrosion factor, which was aided by external pits and internal defects close to the surface, is depicted in Fig. 30. Finally, in Fig. 31

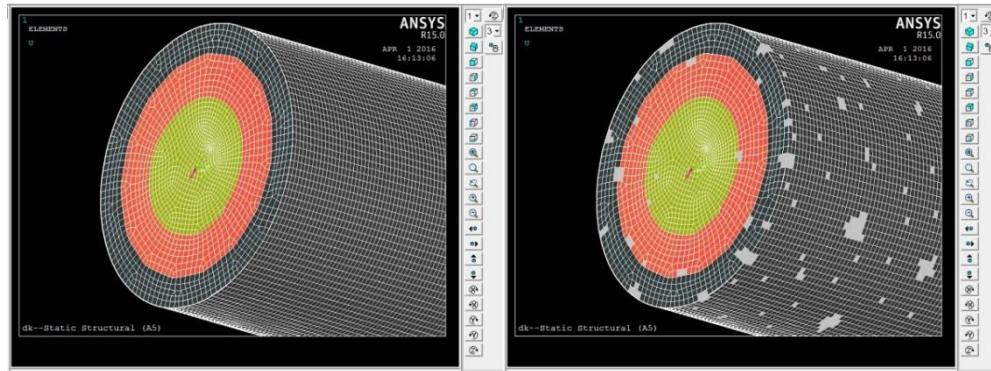
is given a dual phase steel bar model, coming from Finite Element Analysis, using ANSYS Code, in reference conditions (Fig. 31a) and in corrosion conditions after pitting affection (Fig. 31b).



**Fig. 29.** (a, b) SEM-EDX analyses on the fracture surface of a specimen, after tensile loading.



**Fig. 30.** Depiction of the internal and the external damage mechanism developed on dual phase steel bars after corrosion



**Fig. 31.** Depiction of a finite element model (a) in reference conditions and (b) after corrosion affection.

The phases of the steel bar are discrete (martensite, transition zone and the core) and are presented in different colors. Given the figures, it is also easy to understand that the major damage on the corroded steel bar is located on the martensite layer and is not only a simple pitting result, but also the result of the combined action between pits and existing defects and their deterioration due to the harsh conditions, which quite often results in a coalescence among them. Last but not least, intense damage can also be noticed on the interface of the phases, resulting in their separation due to the loss of their adhesion. The source of this kind of damage is the existence of voids and sulfides and their swelling under corrosion conditions. The finite element model presented in Fig. 31 constitutes the first procedure of an ongoing study, which

tends to analyze the mechanical behavior of the dual phase steel bars, under defects and pitting affection. At this point it should be mentioned that external damage, caused by pitting corrosion, can be estimated by measuring the number of pits per unit area and by extended study of the surface, using optical instruments. On the contrary, for the estimation of the internal imperfections and defects, several intersections should take place in order to collect the data demanded to approach the real situation.

#### **4. Conclusions**

Making an effort to conclude the previously referred findings, what can be pointed out is that structural problems coming from the production process is a frequent phenomenon for dual phase steel bars, which is mainly related to microcracks, microvoids and sulfides presence.

- Pitting presence, which is owed to the various aggressive factors that exist in any corrosive environment, results in the damage deterioration both superficially and deeply
- During stress, sulfide areas and microvoids, may act as stress concentrating factors for the various dual phase steel bar categories, affecting not only their ductility, but also their strength, which is a factor that makes them occasionally unreliable.
- Moreover, phenomena like “knee” formation in the elastic region of the specimens, in combination with the corrosion level, constitute an important diminishing factor of dual phase steel bars, as far as their strength is concerned.
- The combination of internal and external defects on dual phase steel makes it a material characterized by an unpredictable mechanical behavior and this is because due to the coalescence of the defects, mechanical performance is diminished, resulting in the premature failure of the material.

#### **Acknowledgments**

*It should be referred that certain of the experimental results presented in the current study, constitute a part of our work for the European program RUSTEEL.*

#### **References**

- [1] Eurocode 2, *Design of concrete structures*, European Committee for Standardization (Brussels, Belgium, 2004).
- [2] Eurocode 8, *Design of structures for earthquake resistance*, European Committee for Standardization (Brussels, Belgium, 2004).
- [3] G. Thomas, In: *XXIV National Steelmaking Symposium* (Morelia, Mich, Mexico, 2003), Vol. 26-28, p. 138.
- [4] C.A. Apostolopoulos, S. Demis, V.G.Papadakis // *Construction and Building Materials* **38** (2013) 139.
- [5] C.A. Apostolopoulos, T. Matikas, G. Kodzhaspиров, G. Diamantogiannis, A. Apostolopoulos, In: *10th International Conference "Advanced Metallic Materials and Technology"* (Saint Petersburg, Russia, 2013).
- [6] C.A. Apostolopoulos, G. Diamantogiannis, A.C. Apostolopoulos // *Journal of Materials in Civil Engineering* **28** (2015) 2.
- [7] C.A. Apostolopoulos, A. Drakakaki, G. Kodzhaspиров, In: *11th International Scientific and Technical Conference* (Saint Petersburg, Russia, 2015).
- [8] E. Ahmad, T. Manzoon, Ali Kanwar Liaqat, J.I. Akhter// *ASM International* **9** (2000) 306.
- [9] C.A. Apostolopoulos, C.A Rodopoulos // *International Journal of Structural Integrity* **1** (2010) 1.
- [10] Z. Liu, Y. Kobayashi, M. Kuwabara, K. Nagai // *Materials Transactions* **48** (2007) 12.
- [11] L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burnstein, *Corrosion: Metal/Environment Reactions* (Butterworth -Heinemann, Elsevier, 1994).

- [12] S. Paul, I. Biswas // *Journal of Innovations in Corrosion and Materials Science* **5** (2015) 10.
- [13] P. Roffley, E.H. Davies // *Engineering Failure Analysis* **44** (2014) 148.
- [14] C.A. Apostolopoulos, G. Diamantogiannis, G.E. Kodzhaspirov, *Nanotechnologies of Functional Materials* (Saint Petersburg, Russia, 2012).
- [15] C.A. Apostolopoulos, G. Diamantogiannis // *Applied Mechanical Engineering* **1** (2012) 5.
- [16] W.J. Nam, C.M. Bae // *Journal of Material Science* **34** (1999) 5661.
- [17] R. Avci, B.H. Davis, M.L. Wolfenden, I.B. Beech, K. Lucas, D. Paul // *Corrosion Science* **76** (2013) 267.
- [18] A.A. Negheimish, A. Alhozaimy, R.R. Hussain, R. Al-Zaid, J.K. Singh, D.D.N. Singh // *NACE International* **70** (2014) 1.
- [19] L. Zhang, B.G. Thomas, In: *XXIV National Steelmaking Symposium* (Morelia, Mich, Mexico, 2003).
- [20] P. Juvonen, *Effects of non-metallic inclusions on fatigue properties of calcium treated steels*. PhD Dissertation (Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 2004).
- [21] *ASTM B 117-94, Standard practice for operating salt (fog) testing apparatus, Section 3: Metal test methods and analytical procedures* (West Conshohocken, Philadelphia, USA, 1995).
- [22] *ASTM G1, Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens* (2011).
- [23] *ISO/FDIS 15630-1, International Standard. Steel for the reinforcement and prestressing of concrete-test methods. Part 1: Reinforcing bars, wire rod and wire* (Geneva, Switzerland, 2002).
- [24] A. Belyakov, Y. Kimura, K. Tsuzaki // *Acta Materialia* **54** (2006) 2521.
- [25] A.W. Gjonne, *Effect of Sulfide Inclusions in Austenitic Stainless Steel on the Initiation of Pitting in Base Metal and Heat Affected Zone after Welding*, PhD Dissertation (Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2012).
- [26] Dr. Mohammad, R. Allazadeh // white paper steel-grips.com (2015) [<http://steel-grips.com/articles/2015/sg15006.pdf>]
- [27] M.S. Rashid, In: *Society Automotive Engineers Congress* (Detroit, 1977).
- [28] M.S. Rashid, E.B. Cpeek, In: *Metallic Materials ASTM STP 647. American Society for Testing and Materials* (Philadelphia, 1978), p.174.
- [29] T. Gladman, *The physical metallurgy of microalloyed steels* (The Institute of Materials, The University Press, Cambridge, London, 1997).
- [30] N.K. Balliger, In: *Advances in the Physical Metallurgy and Applications of Steels*, Book 284 (The Metals Society London, 1982).
- [31] D.L. Steinbrunner, G. Krauss // *Metallurgical Transactions A* **9** (1988) 579.
- [32] S. Kang, H. Kwon // *Metallurgical Transactions A* **18** (1987) 1587.
- [33] M. Azuma, *Structural control of void formation in dual phase steels*, PhD Dissertation (Department of Wind Energy, Technical University of Denmark, Denmark, 2013).

## FORMATION MECHANISMS AND THE ORIENTATION OF SELF-POLARIZATION IN PZT POLYCRYSTALLINE THIN FILMS

**I.P. Pronin<sup>1</sup>, S.A. Kukushkin<sup>2-4</sup>, V.V. Spirin<sup>2,5\*</sup>, S.V. Senkevich<sup>1</sup>, E.Yu. Kaptelov<sup>1</sup>,**

**D.M. Dolgintsev<sup>6</sup>, V.P. Pronin<sup>6</sup>, D.A. Kiselev<sup>7</sup>, O.N. Sergeeva<sup>8</sup>**

<sup>1</sup>Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021, Russia

<sup>2</sup>Institute of Problems of Mechanical Engineering, V.O., Bolshoj pr., 61, St. Petersburg, 199178, Russia

<sup>3</sup>ITMO University, Kronverksky 49, St. Petersburg, 197101, Russia

<sup>4</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Politekhnicheskaya ul. 29, St. Petersburg, 195251, Russia

<sup>5</sup>Scientific Research and Advanced Studies Center of Ensenada (CICESE),

Carretera Ensenada-Tijuana No. 3918, Zona Playitas, 22860 Ensenada, B.C., México

<sup>6</sup>Herzen State Pedagogical University of Russia, nab. Moiki 48, St. Petersburg, 191186, Russia

<sup>7</sup>National University of Science and Technology “MISiS,” Leninskii pr. 4, Moscow, 119049, Russia

<sup>8</sup>Tver State University, Zhelyabova st. 33, Tver, 170100, Russia

\*e-mail: mr.vaspir@mail.ru

**Abstract.** The influence of the pressure of the argon-oxygen gas mixture on the composition of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) films deposited by RF magnetron sputtering on the silicon substrate with a platinum layer has been studied. It was demonstrated that the change in the self-polarization vector is unambiguously associated with the variations of the concentration of lead in PZT films in relation to stoichiometric composition. It was found that at the high gas pressure (8 Pa) the entire volume of the thin PZT is crystallized in the perovskite phase, and with decreasing pressure to 2 Pa (and, consequently, with a decrease in lead content) the fraction of the perovskite phase in the film volume significantly decreases. For explanation of the reorientation of the polarization vector we have proposed the model which is based on mechanochemical phenomenon of the diffusion of lead atoms under the mechanical stresses caused by a distinction in the thermal expansion coefficients of the film and the substrate.

### 1. Introduction

The interest for applications of thin ferroelectric films for the development of micro-electro-mechanical (MEMS) devices is steadily growing up to now [1-6]. The contemporary advancement of technologies of oxide microelectronics allows one to find out the ways of combining the technology of the ferroelectric films formation with the silicon microelectronics. It results in the qualitative leap in the miniaturization and energy consumption of the devices. In order to reduce labor costs in the manufacture of MEMS devices, it is necessary to exclude the formation of the macroscopically stable polarized state. The latter is achieved by applying to a thin film ferroelectric capacitor of an external electric field. This is the time-consuming and therefore quite expensive process. In a number of studies of lead zirconate titanate  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  and barium titanate  $\text{BaTiO}_3$  thin films, it was shown that the stable polar state could be achieved even without using of an external electric field [7-33]. This polar state, which is commensurable with the value of the spontaneous polarization, is commonly referred to as the self-polarization

or the natural unipolarity. One has to acquire the deep understanding of the nature and mechanisms of the self-polarization phenomenon for the targeted control of this process, and especially the developing on its base various devices.

The existing experimental data show that the main reasons responsible for the appearance of the self-polarization could be:

- the tensile (compressive) or bending mechanical stresses affecting the ferroelectric layer from the side of the substrate and buffer sublayers [7-13],
- the structural damage, arising from the epitaxial growth of the ferroelectric layer [14-17],
- the difference in the work functions of the charge carriers from the upper and lower electrodes produced of different materials, that leads to the difference in Schottky barriers on the upper and low interfaces of the thin-film ferroelectric capacitor [18-19],
- the nonuniform distribution of charged vacancies over the thickness of the ferroelectric layer [20-22],
- the asymmetric formation of the space charge and, consequently, the formation of the internal electric field near the upper and (or) the lower interface; the latter can be caused by the crystallization of the perovskite phase in the ferroelectric in the absence of the upper electrode [23-27].

Theoretical studies of this problem have shown that the self-polarization may occur under changes of the composition over the thickness of the ferroelectric layer (graded ferroelectrics). The latter is especially clearly revealed in the multilayer perovskite films, in which the composition could change in each layer [28]. In a number of studies [4, 10-12] it is assumed that the combination of a few factors of the electric and mechanical nature, affecting simultaneously the PZT layer, is responsible for the appearance of the self-polarization and its large value.

Depending on different factors the self-polarization value may vary in wide-ranging limits from zero to the spontaneous polarization value. In particularly, the self-polarization value essentially depends on the degree of perfection of the structure of the thin ferroelectric layer, its composition and thickness. In its turn, these parameters depend on the film precipitation methods, their thermal treatment, the film orientation in the course of the growth and other factors [9, 11, 13, 27, 29-31].

Up to now, the unambiguous comprehension of mechanisms leading to the appearance of the self-polarization in the films is unavailable. The following question remains unresolved: Why in some cases the polarization vector is directed towards the film [8, 16, 19, 20, 32], and in the others towards the substrate [18-19, 22-25, 27, 29-32]? The authors of the majority of the experimental studies even do not discuss the reasons of an appearance of one or another orientation of the self-polarization vector. The analysis of numerous experimental data leads to the following basic conclusion: the reorientation of the self-polarization vector could be performed by two independent methods [13, 33]. According the first method the direction of polarization vector could be changed by preliminary heating the thin film Pt/PZT/Pt capacitor (with "symmetric" electrodes) above the Curie temperature followed by cooling below the Curie temperature. The second way is the creation of conditions at which the change in the curvature sign of the silicon plate occurs under the action of mechanical bending stresses. With this aim in mind one have to choose, by a certain way, the thickness of the ferroelectric film and the composition and the thickness of the buffer layer on the substrate.

In this paper we study the nature of appearance and orientation of the spontaneous polarization in the thin film Pt/PZT/Pt capacitor that is the important fundamental and applied problem. To achieve this goal, we have explored the model according to which the orientation of the spontaneous vector in the thin film Pt/PZT/Pt capacitor is caused by the charge defects in the ferroelectric film. In Pt/PZT/Pt film capacitor the defects of this kind could be whether the oxygen or lead vacancies. Existence of the oxygen vacancies lead to the electron conduction

of the film, and *visa versa*, the lead vacancies are acceptors and in their presence the film acquires the hole (p-type) conductivity. The sign of the charge carriers determines the sign of the space charge, which is formed on the interface (interfaces) of the studied structure, and consequently, the orientation of the self-polarization vector (see Fig 1).

## 2. Methods of the preparation and the study of the samples.

Thin layers of the PZT solid solutions were formed using the two-step method. The platinized silicon wafers with the buffer sublayer of 700-nm-thick silicon dioxide, and the adhesive 20–30-nm-thick sublayer of titanium dioxide ( $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) were used as substrate. At the first stage of film synthesis, using RF magnetron sputtering of the ceramic target, the amorphous layers of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  solid solutions have been obtained. The deposition process was carried out at  $\sim 150^\circ\text{C}$ , at which the film is still in the amorphous state. Then the layers formed in this manner were subjected to the high temperature annealing, which is necessary for the formation of the PZT perovskite (ferroelectric) structure. The annealing temperature was varied in the range of  $580 - 650^\circ\text{C}$ . Note that the thickness of a lower platinum electrode was 60–80 nm, and of the PZT layer 800–1000 nm. On the surface of the produced films a grating was formed from the upper Pt electrodes of area of about  $200 \times 200 \mu\text{m}$ . The composition of the thin films corresponded to the region of the morphotropic phase boundary (the atomic ratio  $\text{Zr}/\text{Ti} = 54/46$ ), where the majority of physical, including the electromechanical, parameters attained the maximum values [35]. That to compensate the losses of lead during annealing in air, the excess of lead was added as 10 mol % of the lead oxide.

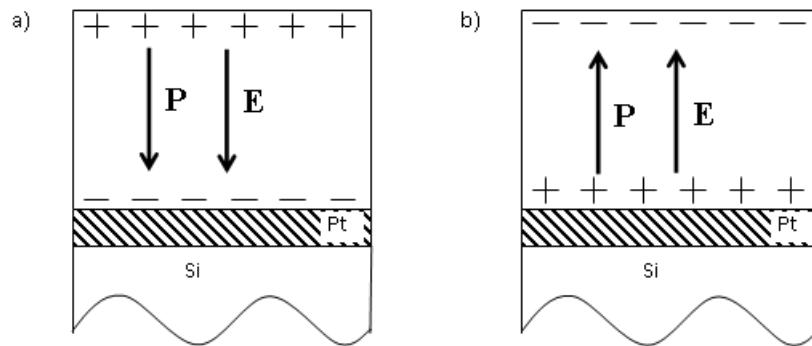
The microstructure and composition of the PZT layers were investigated using the X-rays diffractometer DRON-7, the Carl Zeiss EVO-40 scanning electron microscope equipped with an Oxford INCA energy-dispersive X-ray spectrometer for the measurements of the element composition of thin films, and also the optical microscopy Nikon Eclipse LV150. The self-polarization state of the films was studied by an atomic-force microscope MFP-3D SA, Asylum Research. The measurements have been carried out in the contact regime applying on the conducting probe the alternative voltage of amplitude 5 V and frequency 50 kHz. The scanning field area did not exceed  $60 \times 60 \mu\text{m}$ . The presence of macroscopic polarization was determined from the asymmetry of the dielectric hysteresis loops ( $P$ - $V$ ), which were obtained using the modified Sawyer-Tower circuit, and also by measuring the capacitance-voltage characteristics ( $C$ - $V$ ) with E7-20 immittance meter. The measurements of the pyroelectric response with the magnitude proportional to the degree of unipolarity of the ferroelectric layer were performed in the dynamic mode [33] in the frequency range from 10 to  $10^3$  Hz.

## 3. The dependence of the magnitude and direction of the spontaneous polarization of PZT thin films on the concentration of lead oxide

In a number of studies it was shown that the PZT solid solutions, containing an excessive lead oxide concentration relative to the stoichiometric value, exhibit the electron-type conductivity [see for example 36]. This is a clear indication of the presence of the donor oxygen vacancies in the film. It is assumed that the electrons in the PZT films of a given composition can be captured by deep traps located in the vicinity of the lower Pt/PZT interface. The capture of electrons leads to the formation on it negative space charge and to the formation of the internal electric field  $E$ . This field leads to the alignment of the ferroelectric dipoles parallel to its own direction, i.e., the polarization vector orients toward the bottom electrode (Fig. 1a). Depending on the thickness of the PZT layer the orienting action of the electric field can capture whether the entire thickness of the film layer, or only a part of it. Under the influence of the field on the entire film thickness, the self-polarization can attain the value of the spontaneous polarization for the PZT solid solutions [11, 23, 29].

It is believed that by reducing the excess of lead oxide in the PZT layer the concentration of oxygen vacancies therein will decrease. If the concentration of lead oxide, for one reason or

other, will be less than the concentration of lead oxide corresponding to the stoichiometric composition, but still be sufficient for the perovskite phase formation [37], one can expect the formation of acceptor vacancies of the lead in the film. These vacancies provide the formation of p-type conductivity and positive space charge on a lower Pt / PZT interface, and consequently, the internal electric field directed towards the film surface. This leads to self-polarization oriented parallel to the field, i.e., towards the free surface of the layer (Fig. 1b).

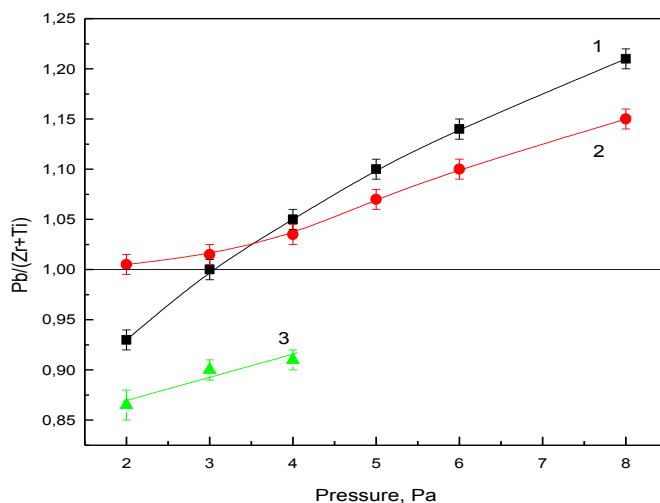


**Fig. 1.** The change of the orientation of the unipolar state caused by the action of the electric field of the space charge in the bottom interface area, depending on the electron (a), or the hole (b) type of conductivity of the PZT thin layer.

The following techniques can be used to change the content of lead in PZT layer:

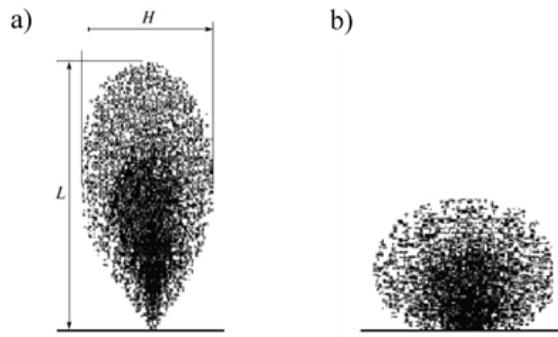
- Increasing the heat treatment temperature (annealing) of the layer;
- The use of ceramic PZT targets with different content of excessive lead;
- The use of metal targets in the reactive sputtering vacuum apparatus,
- If the layer is deposited by chemical means using a sol-gel process, it is necessary to reduce the content of lead alcoholates in the gel solution.

In this work we utilized the technique based on the variation of pressure of the working gas mixture (80 % Ar + 20 % O<sub>2</sub>). The pressure was changed in the range from 2 to 8 Pa. This allowed us to change the lead content (in relative atomic units Pb / (Zr + Ti)) in the deposited PZT film in a wide range of concentrations - from 0.93 at 2 Pa to 1.21 at 8 Pa. Curve 1 in Fig. 2 shows the variation of the ratio Pb / (Zr + Ti) in the amorphous film versus the working pressure in the chamber.



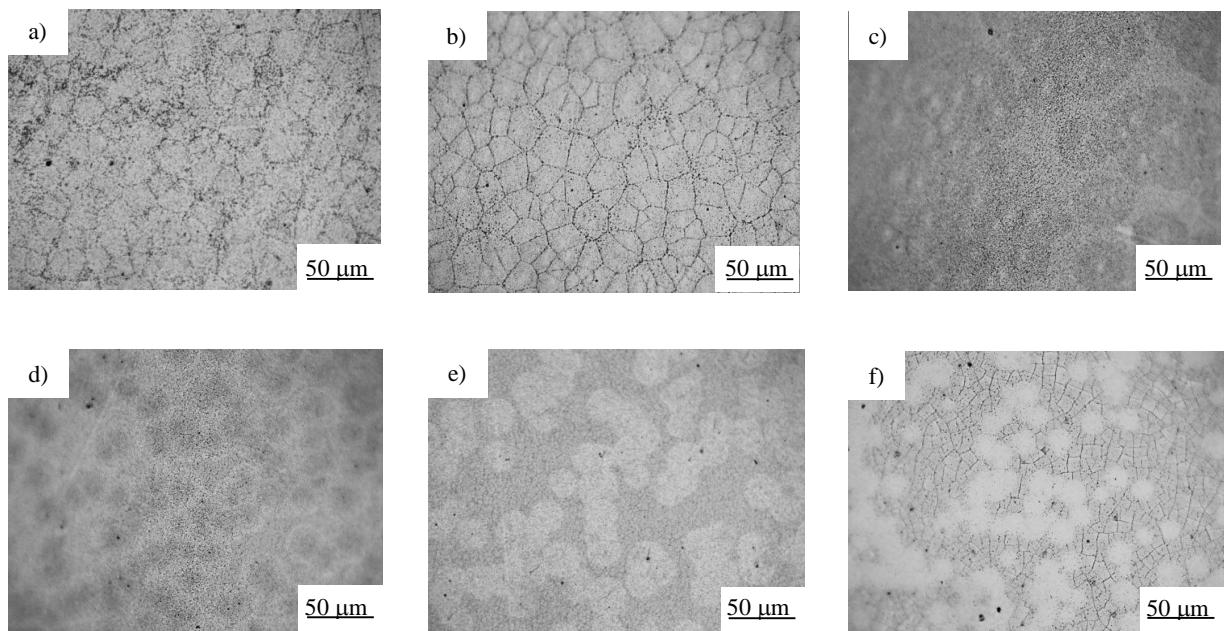
**Fig. 2.** The ratio of atoms Pb / (Zr + Ti) versus working gas pressure: (1) - in the amorphous film; (2) - in the annealed film in perovskite phase, (3) – in pyrochlore phase.

We think that the reason for such significant variations in the lead content may be the change of the conditions of thermalization of atoms in a gas plasma, when the regime of directional flow of sputtered atoms (Fig. 3a) is replaced by the diffusion mode (Fig. 3b) [38].

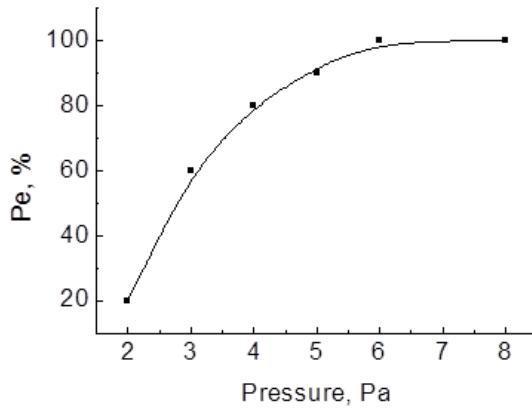


**Fig. 3.** Diagram of the scattering of metal atoms in the plasma of inert gases in accordance with [38].

Figure 4 shows the optical images of the films formed at different working gas pressures and then annealed in air at 600 °C. It can be seen that if the films were grown at high gas pressures, the perovskite phase and crystallization occur throughout the whole volume of the films (Fig. 4a,b). As pressure decreases, more and more areas remain, which have not transferred into the perovskite phase. In these areas preserved a low-temperature pyrochlore phase (Fig. 4c,d). In the films grown at low gas pressures the perovskite phase was formed only in the form of separate islands (Fig. 4e,f). The volume fraction of this phase was reduced to 20-25 % with the pressure decreasing up to a value equal to 2 Pa (Fig. 5). The reason for this decrease, in our opinion, is a reduction of the lead content in the films with a decrease of the working pressure during the formation of the films. Curve 2 in Fig. 2 shows the average lead content in the perovskite phase (Pe) (at low pressures - in the islands of perovskite phase), and the curve 3 shows the lead content in the pyrochlore phase (Py).

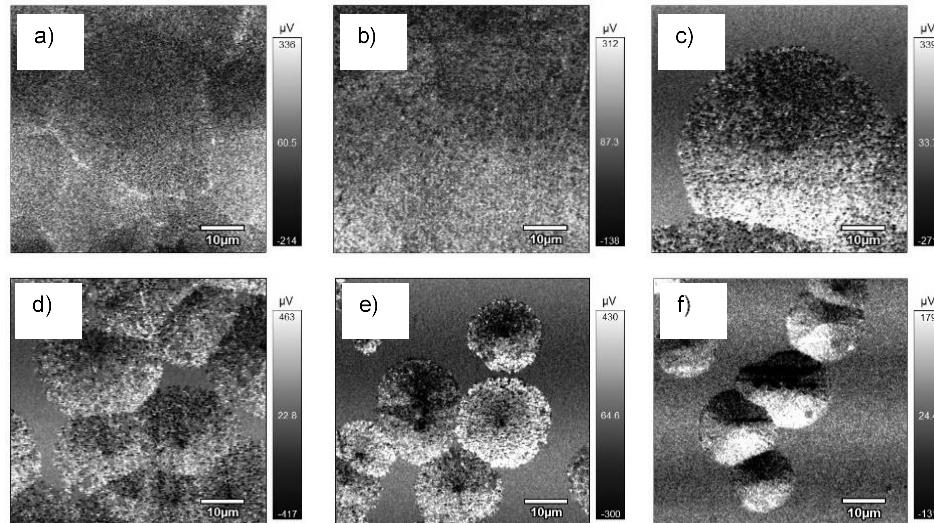


**Fig. 4.** Optical image of phase contrast (Py / Pe) of PZT thin films, deposited at different gas pressures and annealed in air at 600° C: a) 8 Pa, b) 6 Pa, c) 5 Pa, d) 4 Pa, e) 3 Pa, f) 2 Pa.



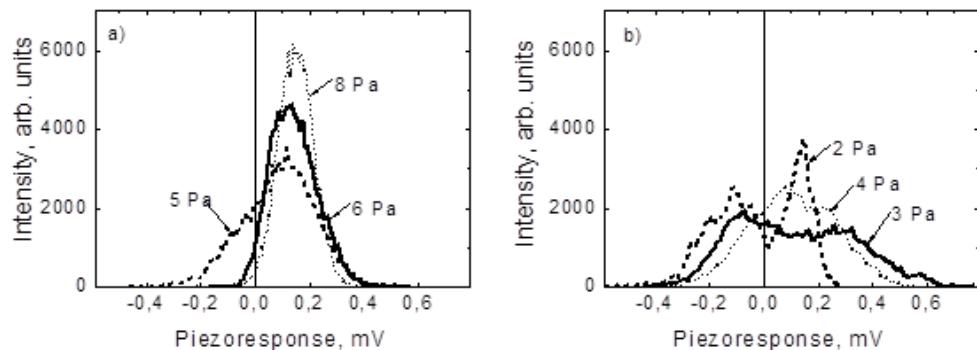
**Fig. 5.** Content of perovskite phase fraction (Pe) in PZT thin films versus working gas pressure (annealed in air at 600 °C).

The images of the piezoelectric response (piezo-response) of the films (signal  $Mag \times Cos$ ), obtained at different pressures of the gas mixture, are shown in Fig. 6.



**Fig. 6.** Piezoresponse force microscopy (PFM) images of piezoelectric response in PZT films at different gas pressure: a) 8 Pa, b) 6 Pa, c) 5 Pa, d) 4 Pa, e) 3 Pa, f) 2 Pa.

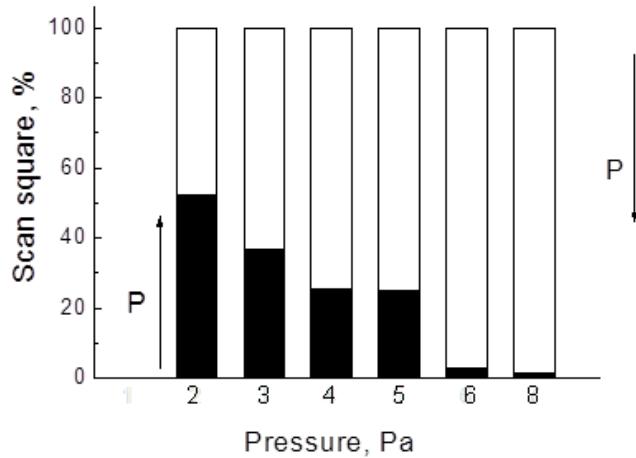
Figure 7 shows the histograms plotted on the basis of above data, reflecting the distribution of the self-polarization state of the films over the area within the perovskite phase.



**Fig. 7.** Histograms showing the distribution of the self-polarization state over the film area at different gas pressure; a) 8, 6 and 5 Pa; b) 4, 3 and 2 Pa.

The piezoelectric response for the films synthesized at high pressures of the gas mixture (8-6 Pa), i.e. for the films that have a high content of lead, is distributed uniformly over the area of the samples (see Fig. 6a,b) and Fig. 7a), the curves corresponding to the pressure 8 and 6 Pa). A shift of the histograms on the abscissa-axis in the positive direction means that the self-polarization vector was oriented towards the bottom interface of the film. A decrease in pressure of the gas mixture leads to a decrease of the shift magnitude. Along with that, a decrease in the value of self-polarization and an increase of heterogeneity of the signal of piezoelectric response occur (Fig. 7a, the curve corresponding to the pressure of 5 Pa). Further pressure reduction leads to a further blurring of the signal and appearing a self-polarization signal with the values significantly higher than for pressure equal to 8 and 6 Pa (Fig. 7a, the curves corresponding to the pressure of 4 and 3 Pa). As well the splitting of the histogram occurred with forming two peaks dependences. This means that in the film are formed micro regions in which self-polarization vectors were directed towards each other (Fig. 7b). For the films, which were grown at a gas mixture pressure of 2 Pa, a clear bimodal distribution with two well-defined peaks has been observed. In this case the blurring of the histograms was reduced.

Thus, a decrease of gas pressure results in a decrease in content of lead, which, in its turn, leads to the gradual reorientation of polar ferroelectric dipoles from orientation towards the substrate to reorientation towards the free surface of the film. This dynamic is clearly seen in the histogram representing the dependence of the thin film areas oriented both towards the substrate and towards the free surface versus the pressure of the gas mixture (see Fig. 8). We believe that the self-polarization is a consequence of the formation of the space charge on the lower interface of the film-substrate. As we showed above, the space charge is formed by the oxygen vacancies. This means that the reduction in the value of self-polarization is uniquely associated with a reduction of excess lead oxide concentration in the films, and thus the decrease in concentration of oxygen vacancies.



**Fig. 8.** Histogram showing the ratio of the scanned areas in the PZT films with the opposite orientation of the self-polarization vector.

The formation of micro regions with the self-polarization oriented towards the free film surface can be explained by occurrence of lead vacancies (at the integral ratio of Pb/(Zr+ Ti) close to the stoichiometric). The occurrence of lead vacancies may be associated with mechanisms of nucleation and growth of islands of the perovskite phase in the pyrochlore phase matrix, which can lead to the nonuniform distribution of lead over the thickness of the ferroelectric layer. Similar nonuniformity may be caused also by nonuniform mechanical stresses that develop in a thin layer of a ferroelectric as a result of mechanical interaction with the silicon substrate. The discussion of these mechanisms is provided at the finale section of the article.

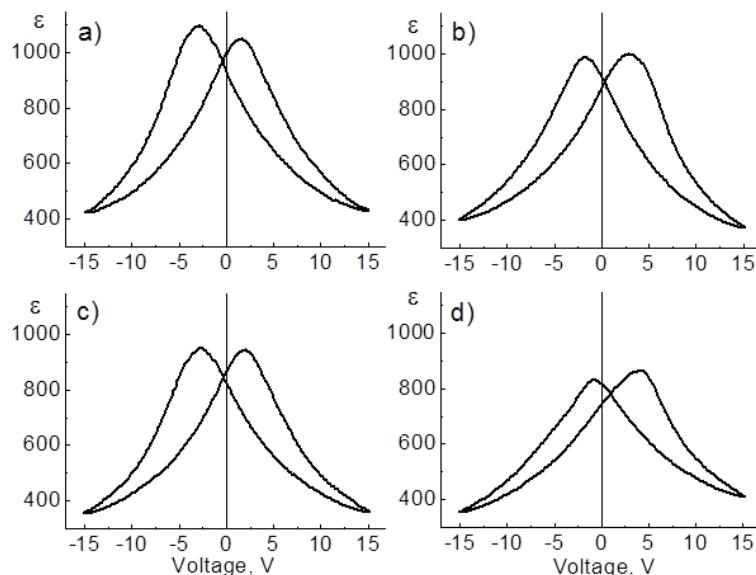
From the point of view of electrical neutrality, the occurrence of micro regions in the ferroelectric layer, in which the self-polarization vector in reference to a normal to the surface can be directed in one or another side, appears quite reasonable and can be considered as a partition on a 180-degree or 90-degree quasi-domains, lowering the free energy of the system.

Returning to the vacancy model of the self-polarization formation, we note that in order to obtain in a thin PZT film, a significant concentration of lead vacancies, which would exceed the concentration of oxygen vacancies, one have to use additional technological methods. This will be the subject of a separate report.

#### 4. Influence of the high-temperature annealing on the properties and microstructure of Pt / PZT / Pt layers

The second series of PZT thin films was synthesized at a pressure of the working gas mixture equal to 6 Pa. Then all the films in this series were annealed at temperatures 580–650 °C. After annealing, the upper Pt electrodes were deposited on the surface of the films and their structural and electrical characterization was studied. Thereafter, the films were heated somewhat higher the Curie temperature of 400 °C. Then the films were cooled to a room temperature and again the characterization of their structure and electrophysical properties was carried out. The measurements of the film composition showed that with increasing annealing temperature ( $T_{ann}$ ) the excessive lead content in the film linearly decreases. At the annealing temperature  $T_{ann} = 580$  °C the lead content, on average, in the film was higher of the stoichiometric content by 11 % and at  $T_{ann} = 650$  °C only by  $\approx 3$  %.

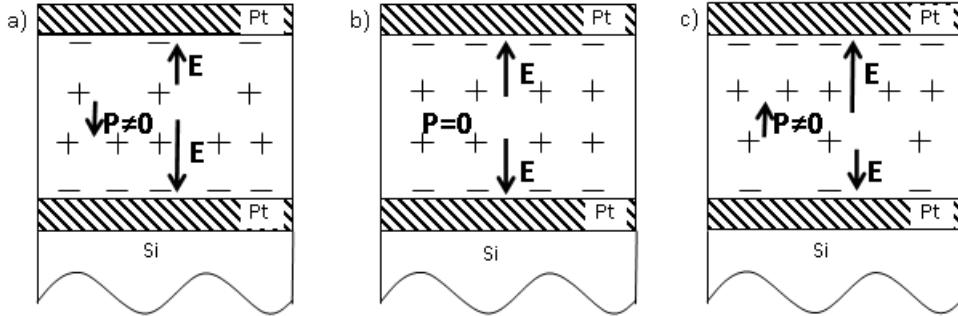
The initial films exhibit the asymmetry of C-V (and P-V) curves. A small shift of these curves toward the negative voltage values indicates the presence of the internal electric field (about 5 kV/cm at  $T_{ann} = 580$  °C) in the film and its weak unipolarity (Fig. 9a). The vector of this field has been directed towards the lower electrode (Fig. 10a). The typical form of the hysteresis loop (P-V curve), reflecting the presence of the internal field, is shown in Fig. 11a.



**Fig. 9.** The reversible  $\epsilon$ - $V$  dependences specific to PZT films, the perovskite phase crystallization of which was carried out at: a)  $T_{ann} = 580$  °C and c), 620 °C; and also immediately after heating above the Curie temperature of the capacitor PZT structures, b) films annealed at  $T_{ann} = 580$  °C and, d) films annealed at  $T_{ann} = 620$  °C).

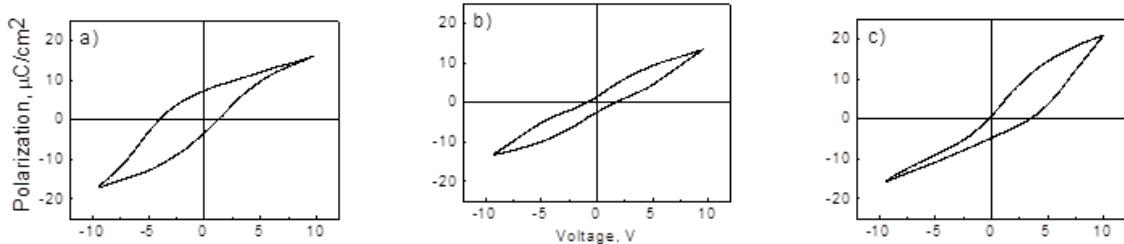
The value of the internal electric field in the films, synthesized at a working gas mixture pressure of 6 Pa, was not great. With increasing annealing temperature  $T_{ann}$  the electric field becomes even smaller. A decrease of the field takes place in such a way that the C-V

characteristic in the film, which was initially formed at a temperature of 650° C, became almost symmetrical (Fig. 9c). A sign of pyroelectric response, defined by us, confirms the data on the direction of the self-polarization vector. A heating of the samples above the Curie temperature led to a change in the direction of the shift of the dependencies C-V (and P-V). As a rule, they were shifted in a positive direction on the X-axis. This means that there is formed the inner field in the films, which is oriented towards the free surface of the film (Fig. 9d, 10c, and 11c).



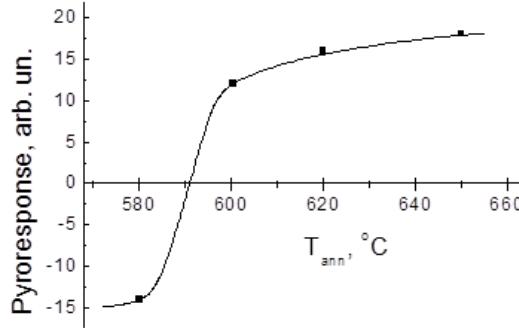
**Fig. 10.** The change of the unipolar state orientation due to the electric field of the space charge in the region of bottom interface, depending on the electron (a) or the hole (c) conductivity type of the thin PZT layer.

Figure 11 presents three characteristic dielectric hysteresis loops of the capacitor. The data were obtained by studying the polarization process in the capacitors that were kept for one year. In the process of aging of the samples the asymmetric shape of the hysteresis loops (Fig. 11a and 11c), reflecting the orientation of the self-polarization vector, has undergone significant changes. Statistically, in about 50 % of cases, instead of the asymmetric loops, prevailed the symmetric, so called, “double” loops or loops with a “waist” (Fig. 11b). A similar shape of the loops indicates that in the fine ferroelectric layer there were formed the oppositely directed (facing each other) the internal electric fields (Fig. 10b). Besides the double loops in the films formed at  $T_{ann} = 580^{\circ}\text{C}$  and  $T_{ann} = 600^{\circ}\text{C}$ , there were observed the loops shifted, in most cases, towards negative voltages (Fig. 11a). In the film formed at higher annealing temperatures ( $T_{ann} = 620^{\circ}\text{C}$  and  $T_{ann} = 650^{\circ}\text{C}$ ) the shifts of P-V curves, for the most part, were observed in the opposite side (Fig. 11c). The observed changes, in particular, may be associated with features of crystallization of sufficiently thick polycrystalline films, which may contain several large and thick perovskite grains [29]. The changes in the character of the internal fields during aging reflect the rather complex processes occurring in the samples. These processes appear to be related to both the migration of charged defects and the relaxation of mechanical stresses [39].



**Fig. 11.** The dielectric hysteresis loops for the PZT capacitor structures, corresponding to different versions of the unipolar state shown in Fig. 10. Measurement frequency is 1 kHz.

Note, that in the films with the perovskite structure formed at the annealing temperature of 580 °C, the direction of self-polarization vector usually remained unchanged. These data were obtained as a result of measurements of film pyroelectric response. The reliability of this conclusion is confirmed by a large number (about 20) of the measurements.



**Fig. 12.** The change of the sign of the pyroelectric response and direction of the self-polarization vector as a result of high heating of the capacitance structure Pt / PZT / Pt above the Curie temperature in thin films formed at temperatures of 580-650 °C.

Thus, the heating of the capacitance structure Pt/PZT /Pt, in most cases, have led to the reorientation of the self-polarization vector towards the free surface, i.e. towards the top electrode, and the probability of the reorientation increasing with increasing the annealing temperature. The experimental data on the reorientation of the self-polarization vector due to heating of the thin-film Pt/PZT/Pt capacitor above the Curie temperature and subsequent cooling to room temperature, allow us to deduce a few conclusions. 1. The change in the direction of self-polarization vector may be associated with the change of the growth mechanism of perovskite phase. This leads to a redistribution of the mobile charges between the upper and lower interfaces of the ferroelectric film and to their subsequent capture at the upper or at the lower interface. 2. The sign of the space charges formed on the upper and lower interfaces of the ferroelectric layer may be also changed. But in any case, the observed phenomena are uniquely associated with the presence of intrinsic point defects which are the oxygen or lead vacancies.

## 5. The concentration of lead and the nature of the reorientation of the self-polarization vector

The experimental data presented in Fig. 2 show the following:

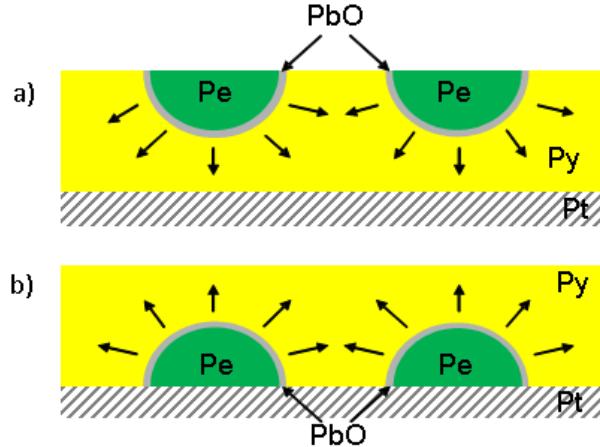
- High temperature annealing results in a reduction of lead content, which may be due to the fact that lead, at high temperatures, can change its oxidation state in a wide range;
- In a two-phase film occurs the redistribution of lead between the regions occupied by the perovskite and pyrochlore phases. The effect is most pronounced in films deposited at a pressure of a gas mixture of 2 Pa.

These data clearly demonstrate that crystallization of the perovskite phase in thin films with content of lead lower than the stoichiometric composition (i.e., the atomic ratio  $(\text{Pb} / (\text{Zr} + \text{Ti})) < 1$ ), does not practically occur. Note that in [37] also was demonstrated that the perovskite phase crystallization in the entire volume of the thin film can take place only if the ratio  $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$  does not deviate below the stoichiometric amount on (2-3) %.

We may also assume that a change in the oxidation state of lead (for example, from +2 to +4) formally results in his deviation from the stoichiometric concentration. Indeed, with increasing of oxidation state of lead the number of oxygen atoms should also increase in order to preserve the stoichiometry composition. However, if its concentration is constant the oxygen vacancies will appear in oxygen sublattice.

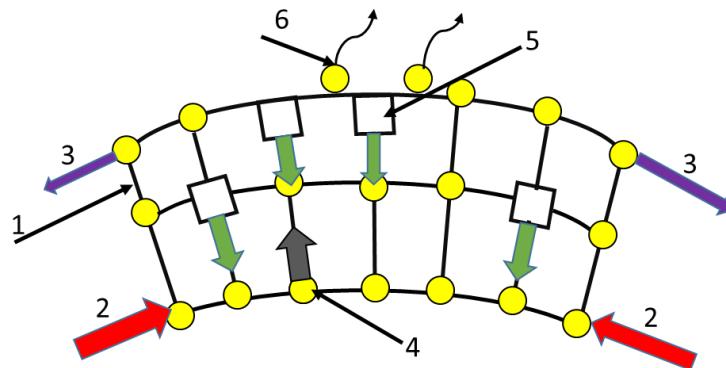
Since the formation of the ferroelectric properties of PZT films is associated with the formation of the perovskite phase, we believe that the most likely the reorientation of the self-polarization vector with the heating of the Pt/PZT/Pt structures is related with the creation of perovskite nuclei and their subsequent overgrowth near the free surface, or with the similar nucleation process near the bottom surface (Fig. 13) [40]. The experiment shows that the

formation of the perovskite phase is possible only if the film has a stoichiometric lead composition, or if it contains a lead excess. This means that during the annealing the intensive redistribution (diffusion) of lead atoms from one edge to the other occur in the film.



**Fig. 13.** Schematic representation of the nucleation of the perovskite phase (Pe) in the pyrochlore phase matrix (Py) on the top (a) and bottom (b) interfaces of the thin PZT layer. The arrows indicate the direction of growing of Pe-phase and of displacing of lead-oxide excess either to a lower platinum electrode, or to the free surface.

This raises the reasonable question. Whether this mechanism unique or we can discovery other phenomena responsible for the diffusion of lead atoms? To answer the question, let us turn to the phenomenon, which was discovered in 1935 and is well-known to scientists engaged in research of metal alloys. This phenomenon is called Gorsky effect [40]. A more detailed description of Gorsky effect and its modern interpretation can be found in [41, 42]. The essence of the Gorsky effect is as follows. In a solid, which is under the influence of non-uniform bending elastic stresses, atoms having a larger size will move towards the extended area, whereas vacancies and the atoms, having a smaller size will move in the direction of the compressed area in order to compensate the action of the external compressive force in full compliance with the Le Chatelier's principle. Fig. 14 qualitatively illustrates the physical essence of the Gorsky effect.



**Fig. 14.** Schematic representation of the Gorsky effect; 1 - the crystal part curved under the action of elastic stresses; 2 - elastic stresses; 3 - directions of stretching of the crystal; 4 - atoms and their direction of motion under the action of elastic stresses; 5 - vacancies and their direction of motion under the action of elastic stresses; 6 - evaporation of atoms from the surface of the crystal.

During annealing, due to the difference in the coefficients of thermal expansion of the film, the buffer layers, and the silicon substrate the elastic stresses arise, which lead to a bending of

the film and substrate, that, in fact, we observed for all samples. If the film is curved convex upwards, the atoms of larger size will be "collected" at the surface of the film. If we are dealing with chemical compounds of stoichiometric composition, it is quite possible that the tensile stresses (see Fig. 14) will lead to the exit of the atoms on the film surface. At the same time, in the vicinity of the boundary there will be formed the vacancies of atoms which were removed, in full accordance with the theory of the formation of pores under load [43]. Now, on the basis of Gorsky effect, we consider what to be happening in our system. In this paper we do not calculate strictly quantitatively the diffusion flows of atoms of different kinds under the action of mechanical stresses. Let us make the simplified and qualitative consideration of the basic processes, which, in our view, correctly explains the physics of the processes leading to the formation of the internal electric field and try to determine its direction depending on the composition of the PZT film. Note that, in general, for accurate calculation of the processes occurring in bending of the PZT layer, it is necessary to investigate Gorsky effect in each of the PZT crystal sublattices and take into account their impact on each other. Moreover, it is necessary to calculate the bending stresses, using, for example, the Stoney formula for the multilayer system, which arise because of the difference in thermal expansion coefficients of the Si substrate,  $\text{SiO}_2$  buffer layer, platinum electrode and PZT film. These calculations need to be carried out for different thicknesses of each layer and different annealing temperatures. Thus, here we consider only qualitatively that will occur in films with different stoichiometry.

**PZT Stoichiometric films.** Let us consider the case where the film is curved convex upwards. The largest of the existing PZT atoms, the atoms of lead (Pb covalent radius is equal to  $1.47\text{\AA}$ ) under compressive stress gradient will move to the top surface of the film. Towards them, in direction to the substrate will move the Pb vacancies. If lead atoms do not evaporate, their concentration near the top surface will be higher than the concentration of oxygen atoms. This results in the fact that near the top film surface the oxygen vacancy concentration will be higher than in the film depth. The oxygen vacancies are donors of electrons and they will be positively charged with the dissociation. Since electron mobility is higher than an oxygen vacancy, a positive charge is formed near the top film surface. The electrons formed as a result of the dissociation of the donor oxygen vacancies, will diffuse to the lower boundary of the interface, where they can be captured at deep traps. As a result, the internal field will be directed from the top towards the bottom interface. With increasing of the annealing temperature the tensile stresses will increase. It can result in the output of a part of lead atoms on the top film surface and even their evaporation. In this case, near the surface of the film are formed the vacancies of lead. They are the electron acceptors. Therefore, near the top interface will be formed the p-type conductivity, which leads to the formation of the positive space charge near the bottom surface of the film and, as a consequence, the internal field is directed from the bottom toward the top interface.

Consider the case where the substrate with the film is convex downwards. Since in this case, the lead atoms could not be removed effectively from the film (in the first case, they could reach the surface of the film and even evaporate), they will accumulate on the film-substrate interface, and the oxygen vacancies will collect near the lower interface.

Near the top surface of the film, on the contrary, it will be lack of lead atoms and, as a consequence, their excess vacancies. The lead vacancies are negatively charged and therefore the field will be directed from the substrate toward the top film surface. Here various options may take place. Charge compensation can occur, or conversely, electrons and holes can create additional internal field (such as p-n junction), which depends on the energy of the traps and as result the internal field will increase.

**PZT films with Pb sub-stoichiometric content.** Let the film is convex upward. In this case, the Gorsky effect will lead to further decrease in the concentration of Pb (if the Pb evaporate during the annealing) and to an increase of concentration of Pb vacancies. The highest

concentration of vacancies will be near the top surface of the film. The vacancies of lead are acceptors. Therefore, near the upper interface will be formed the p-type conductivity, which leads to the formation of the positive space charge near the surface of the film and, as a consequence, the internal field is directed from the upper to the lower interface.

If the substrate with film is convex downwards, then, as in the case of stoichiometric composition, Pb atoms cannot effectively be removed from the film. Their concentration will increase. This in turn leads to the stoichiometry near the lower interface. The result will be the compensation of the charges, and the intensity of the internal field will either be small or it will be completely absent.

**PZT films with Pb over- stoichiometric content.** If the film is curved convex upwards, one could observe even greater increase in the concentration of Pb near the top surface (if the lead does not evaporate). In this case the concentration of oxygen vacancies will also increase that resulting in that the internal field will be directed from the upper to the lower interface. If the film is convex downwards, the oxygen vacancies will accumulate near the bottom. The field will be directed from the top to the bottom interface.

## 6. Results and conclusions

1. The method of RF magnetron sputtering of the ceramic target has been adapted for growing thin polycrystalline PZT films with different concentrations of lead. The proposed technique is based on the variation the pressure of the working gas mixture in the range from 2 to 8 Pa, which allows to obtain PZT films with the lead content from the super stoichiometric (atomic ratio  $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1.21$ ) to the composition with  $\text{Pb}/(\text{Zr} + \text{Ti}) = 0.93$  that is below the stoichiometric ratio.

2. In the films deposited at low pressure of the gas mixture the perovskite phase is formed only in the part of the film volume, and an increase of the lead content in areas of perovskite phase (with simultaneous reduction of its content in the pyrochlore phase) occurs due to the diffusion of lead in the course of annealing.

3. It is shown that with decreasing of the lead concentration, there occurs the reorientation of the self-polarization vector in some micro-regions of the film. It is expected that these changes are associated with changes in the nature of the charge defects - from the donor oxygen vacancies (with a lead large excess) to the acceptor lead vacancies (at an atomic ratio of  $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$  close to the stoichiometric).

4. The peculiarities of the reorientation of the self-polarization vector in the thin-film Pt/PZT/Pt capacitor, when heated above the Curie temperature, have been studied. It has been shown that reorientation depend on the temperature at which the perovskite phase was formed. We have suggested that the competition between the nucleation of perovskite phase near the bottom or top interface of the thin film is responsible for the observed changes.

5. We have proposed the new model of formation of the space charge, based on the mechanochemical effect of redistribution of atoms with different sizes under the action of elastic stresses caused by a difference in the thermal coefficients of the film-substrate expansion.

## Acknowledgments

The work was partly supported by the Ministry for Education and Science (Russian Federation) (Grant №16.2811.2017/PCh). S.A. Kukushkin is grateful for the financial support of the Russian Science Foundation (grant № 14-22-00018). I.P. Pronin is grateful for the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (grant № 16-00-00808). V.V. Spirin is grateful for the financial support by project N 265517 CONACYT, Mexico. The AFM studies were performed at the Center of Collective Use "Material Science and Metallurgy" of the National University of Science and Technology MISiS and were supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation.

## References

- [1] D.L. Polla // *Annual Review of Materials Science* **28** (1998) 563.
- [2] R.W. Whatmore // *Ferroelectrics* **225** (1999) 179.
- [3] P. Muralt // *Journal of the American Ceramic Society* **91** (2008) 1385.
- [4] N. Balke, I. Bdikin, S.V. Kalinin, A.L. Khoklin // *Journal of the American Ceramic Society* **92** (2009) 1629.
- [5] M. Klee, H. Boots, B. Kumar, C. van Heesch, R. Mauczok, W. Keur, M. de Wild, H van Esch, A.L. Roest, K. Reimann, L. van Leuken, O. Wunnicke, J. Zhao, G. Schmitz, M. Mienkina, M. Mleczko, M. Tiggelman // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **8** (2010) 012008.
- [6] Y. Wang, W.-J. Chen, B. Wang, Yu. Zheng // *Materials* **7** (2014) 6377.
- [7] E.V. Bursian, O.I. Zaikovsky, K.V. Makarov // *Izvestiya Akademii Nauk SSR, Seriya Fizicheskaya* **33** (1969) 1098. (In Russian).
- [8] K. Ijima, R. Takayama, Y. Tomita, I. Ueda // *Journal of Applied Physics* **60** (1986) 2914.
- [9] T. Ogawa, A. Senda, T. Kasanami // *Japanese Journal of Applied Physics* **30** part I (1991) 2145.
- [10] E. Sviridov, I. Sem, V. Alyoshin, S. Biryukov, V. Dudkevich // *Materials Research Society Symposium Proceedings* **361** (1995) 141.
- [11] R. Bruchhaus, D. Pitzer, M. Schreiter, W. Wersing // *Journal of Electroceramics* **3** (1999) 151.
- [12] I.P. Pronin, E.Yu. Kaptelev, A.V. Gol'tsev, V.P. Afanasjev // *Solid State Physics* **45** (2003) 1768.
- [13] A. Gruverman, B.J. Rodriguez, A.I. Kingon, R.J. Nemanich, A.K. Tagantsev, J.S. Cross, M. Tsukada // *Applied Physics Letters* **83** (2003) 728.
- [14] K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano, T. Kamakubo // *Japanese Journal of Applied Physics* **36** part I (1997) 5846.
- [15] M.D. Glinchuk, A.N. Morosovska // *Ferroelectrics* **317** (2005) 125.
- [16] J.-P. Chen, Y. Luo, X. Ou, Yuan G.-L., Y.-P. Wang, Y. Yang, J. Yin, Z.-G. Liu // *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 204105.
- [17] Y.F. Hou, T.D. Zhang, W.L. Li, W.P. Cao, Y. Yu, D. Xu, W. Wang, X.L. Liu, W.D. Fei // *RSC Advances* **5** (2015) 61821.
- [18] C.H. Choi, J. Lee // *Journal de Physique IV France* **8** (1998) 109.
- [19] J.-S. Chen, H.-D. Lu, H.-J. Liu, Y.-H. Chu, S. Dunn, K. Ostrikov, A. Gruverman, N. Valanoor // *Applied Physics Letters* **102** (2013) 182904.
- [20] S. Hiboux, P. Muralt // *Integrated Ferroelectrics* **36** (2001) 83.
- [21] B. E. Watts // *Processing and Application of Ceramics* **3** (2009) 97.
- [22] I.K. Bdikin, J.A. Pérez, I. Coondoo, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas, A.L. Khoklin // *Journal of Applied Physics* **110** (2011) 052003.
- [23] A.L. Khoklin, K.G. Brooks, D.V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter // *Integrated Ferroelectrics* **22** (1998) 525.
- [24] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, A.V. Pankrashkin, E.Yu. Kaptelev, J. Graul // *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001) 8755.
- [25] J. Frey, F. Schlenkrich, A. Schonecker // *Integrated Ferroelectrics* **35** (2001) 195.
- [26] K.W. Kwok, B. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy // *Ferroelectrics* **271** (2002) 69.
- [27] G. Suchaneck, T. Sandner, A. Deineka, G. Gerlach, L. Jastrabik // *Ferroelectrics* **289** (2004) 309.
- [28] S. Zong, Z.-G. Ban, S.P. Alpay, J.V. Martese // *Applied Physics Letters* **89** (2006) 142913.
- [29] I.P. Pronin, E.Yu. Kaptelev, S.V. Senkevich, O.N. Sergeeva, A.A. Bogomolov, A.L. Khoklin // *Integrated Ferroelectrics* **106** (2009) 81.
- [30] E.C. Lima, E.B. Araujo, I.K. Bdikin, A.L. Khoklin // *Materials Research Bulletin* **47** (2012) 3548.

- [31] M. Melo, E.B. Araújo, V.V. Shvartsman, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // *Journal of Applied Physics* **120** (2016) 054101.
- [32] M. Kobune, H. Ishito, A. Mineshige, S. Fujii, R. Takayama, A. Tomozawa // *Japanese Journal of Applied Physics* **37** (1998) 5154.
- [33] A.A. Bogomolov, O.N. Sergeeva, D.A. Kiselev, E.Yu. Kaptelev, I.P. Pronin // *Technical Physics Letters* **31** (2005) 468.
- [34] A.G. Kanareikin, E.Yu. Kaptelev, S.V. Senkevich, I.P. Pronin, A.Yu. Sergienko, O.N. Sergeeva // *Physics of the Solid State* **58** (2016) 2242.
- [35] B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic, London, 1971)).
- [36] Yu. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications* (N. Holland-Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1991).
- [37] M. Klee, A.De. Veirman, D. J. Taylor, P. K. Larsen // *Integrated Ferroelectrics* **4** (1994) 197.
- [38] V.A. Volpyas, A.B. Kozyrev // *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **113** (2011) 172.
- [39] K. Okazaki, *Ceramic Engineering for Dielectrics* (Tokyo, 1969).
- [40] V.P. Pronin S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelev, I.P. Pronin // *Physics of the Solid State* **55** (2013) 105.
- [41] W.S. Gorsky // *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **8** (1935) 457.
- [42] Ya.E. Geguzin // *Soviet Physics-Uspekhi* **29** (1986) 467
- [43] A.M. Kosevich // *Soviet Physics-Uspekhi* **18** (1975) 920.
- [44] S.A. Kukushkin // *Journal of Applied Physics* **98** (2005) 033503.

# SUBSTRATE INFLUENCE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF TiC/a-C COATINGS

**A.S. Kaygorodov<sup>1,2\*</sup>, A.S. Mamaev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Electrophysics UB RAS, Amundsen st. 106, Ekaterinburg, 620016, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University, Mira st. 19, Ekaterinburg, 620002, Russia

\*e-mail: kaigor@iep.uran.ru

**Abstract.** A new experimental approach of TiC/a-C coatings critical relative indentation depth determination is presented. The data comparison of similar coatings obtained by magnetron sputtering on WC-based and stainless steel substrates shows that TiC/a-C nanohardness is affected by the substrate at indentation depths larger than 10-13 % of the coating's thickness. As for the friction coefficient, the soft substrate influences TiC/a-C coatings at the depths as small as 1 % of the coatings' thickness so this mechanical property is always influenced by the substrate.

## 1. Introduction

The coating of the surfaces for a wide range of applications is known for a long time. Initially the coatings were used generally for substrate protection. In this case, the dependence of the substrate's mechanical properties from the coating was studied. With the development of nanotechnologies the role of substrate changed from the main material to the carrier of nanostructured coating with unique properties. Here the influence of the substrate on the coating's properties has to be investigated. Several studies, both experimental and numerical ones, have analyzed the influence of substrates on the nanoindentation response of thin films [1-3]. The major objective of these investigations has been the simulation of hardness and modulus of the films, independent of the substrate, employing continuum analysis [4].

In common practice, it is generally assumed that a maximum indentation depth of one-tenth of the coating thickness should be sufficient to avoid the indentation curve being affected by the plastic deformation of the substrate [5, 6]. In case of a soft coating on a hard substrate the relative indentation depth can even exceed 30 % of the film thickness without the indentation curve being significantly influenced by the presence of the substrate since plastic deformation is generally confined within the coating. In contrast, when indenting a hard coating applied on a soft substrate the maximum indentation depth should be as small as 5 % of the coating thickness [7]. All attempts to evaluate the critical indentation depth by the numerical analyses refer to some generalized hard or soft coatings on the substrates regardless to the peculiarities of the specific coating material like chemical bonding, crystalline lattice, etc.

In present work, the experimental data on the influence of the substrate on the nanocomposite TiC/a-C coating's mechanical properties is analyzed. For this type of thin films the abovementioned experimental data is absent in the literature. For different amorphous carbon films on silicon substrate the critical indentation depth was found by the numerical analysis to be around 14 % of film thickness [8]. This value is much larger than 5 % obtained in [7], therefore this fact needs further clarification.

## 2. Materials and methods

In order to obtain TiC/a-C coatings the method of high-power pulsed magnetron sputtering (HPPMS) with titanium and carbon targets was used [9]. The resulting Ti/C ratio was 0.74-0.76. The targets were sputtered onto two substrates: hard WC-based alloy with the addition of T15K6-grade Ti (microhardness of ~17 GPa) and AISI430 stainless steel (microhardness of ~3 GPa). The surface of these substrates was polished with diamond pastes down to surface roughness of 15 and 30 nm respectively. The thickness of the coatings was varied from 150 to 2300 nm.

The surface roughness,  $R_a$ , was determined using Zygo NewView 5000 profilometer. The thickness of the deposited coatings,  $h$ , was measured using a Calotest device (CSM Instruments, Switzerland) by the ball surface abrasion method. The nanohardness of the coatings was measured by Nanotest 600 device (Micromaterial Ltd.) in the controlled depth mode with Berkovich diamond pyramid. The indenter penetration depth,  $d$ , was 100-1000 nm. In every measurement series the loading rate was varied to keep the loading time constant at the value of 20 seconds. The dwell time at the maximum load was 5 s. For analysis of the stress-strain curves, the Oliver and Pharr method [10] was used. The measurement results were averaged over a minimum of ten values in a set of 3 identical samples. For coefficient of friction determination a 55° cone indenter with 30 μm tip radius and different loading schedule were used. The scanning velocity of 5 μm/s and scratch length of 1000 μm with linear loading up to 250 mN at 2.25 mN/s speed was suitable for friction force determination.

## 3. Results and discussion

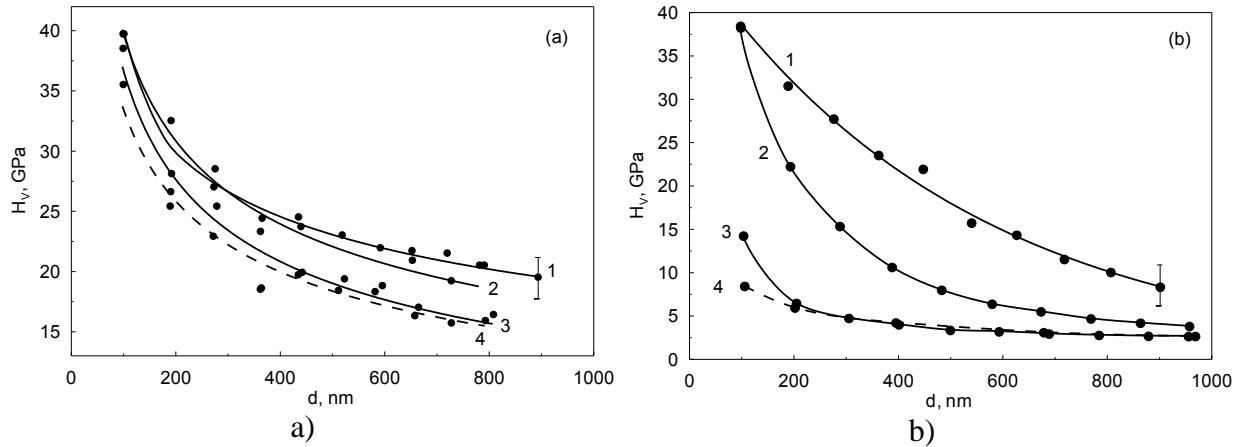
The variation of indentation load allowed obtaining “depth-hardness” curves for both substrate types (Fig. 1). Here the elevated hardness at small indentation depth is explained by the indentation size effect [1] (curves 4 on Fig. 1a,b) and in case of AISI430 substrate by the additional influence of softer substrate on the hardness of the coating tending the resulting hardness to reach the hardness of the substrate at deep indents (curves 1-3 on Fig. 1b).

At the same time, a dependence of film nanohardness from its thickness is observed: the thicker the coating is indented the higher nanohardness at the same depths is reached. In case of hard WC substrate (Fig. 1a) this effect is very slight as almost all data lies in the error limits. The hardness of thick 900-2300 nm coatings starts from ~38 GPa at 100 nm depth and decreases down to ~20 GPa at 800 nm depth (curves 1, 2 on Fig. 1a). In case of soft AISI430 substrate this effect is more severe due to larger  $H_{TiC}/H_{AISI430}$  ratio. The comparison of the coatings hardness at small depths around 100 nm (Fig. 1b) shows that the decrease of coating thickness from 2300 down to 150 nm leads to the decrease of its nanohardness from ~38 down to ~14 GPa. The main reason for that is the change of highly plastic substrate influence on the coating at different relative indentation depths. At deep indents the hardness of all samples tends to reach the hardness of pure substrate regardless of the thickness of the coating.

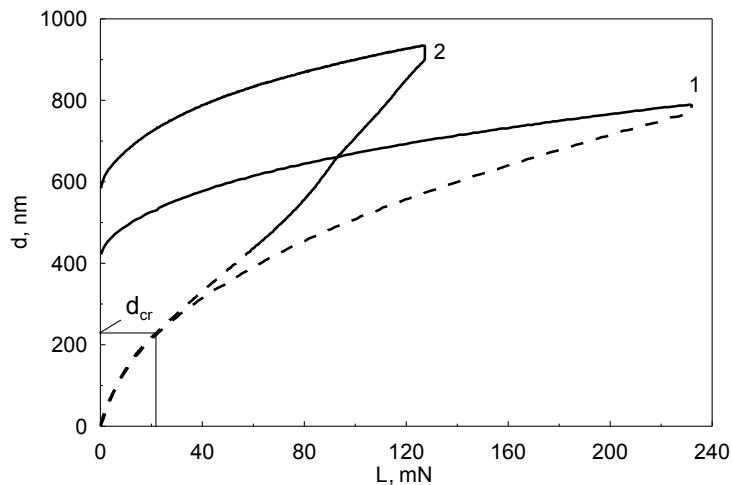
It can be seen that all the coatings curves on Fig. 1a are almost parallel to that of the substrate that is why it can be assumed roughly that the substrate does not affect the hardness of TiC/a-C due to close values of pure and coated substrate hardness. In this case the indentation curve for the coated WC substrate can be used as a reference one for the comparison with the data, obtained for other substrates with significantly different mechanical properties.

The influence of the substrate on the coating hardness can be clearly seen from the behavior of the indentation curves obtained for TiC/a-C coatings on hard and soft substrates (Fig. 2). Hard substrate does not influence the nanohardness of the coating here as the loading indentation curve is well fitted by Oliver and Pharr power equation (dashed part of curve 1). On the contrary the usage of the soft substrate changes the load-displacement curve

sufficiently (curve 2) so the fitting by the power law can be applied to the starting section of the loading curve only (dashed part of curve 2).



**Fig. 1.** The dependence of nanohardness from the penetration depth for TiC/a-C coatings on (a) WC and (b) AISI430 substrates. The numbers stand for the thickness of the coatings: 1-2300, 2-900, 3-150 nm, 4 – 0 nm (pure substrate). The data approximation of the coatings is given by solid lines, of the substrates – by dashed lines.



**Fig. 2.** The dependence of indentation depth from the applied to 2300 nm thick TiC/a-C coatings on WC (curve 1) and AISI430 (curve 2) substrates load.

For practical use, it is important to determine the critical indentation depth – the depth at which hardness becomes dependent from the substrate. In present work the critical depth,  $d_{cr}$ , was estimated as the point of divergence of the reference load-displacement curve (TiC/a-C on WC substrate) from TiC/a-C on steel substrate curve (curves 1 and 2 in Fig. 2) with determination error around 10 %.

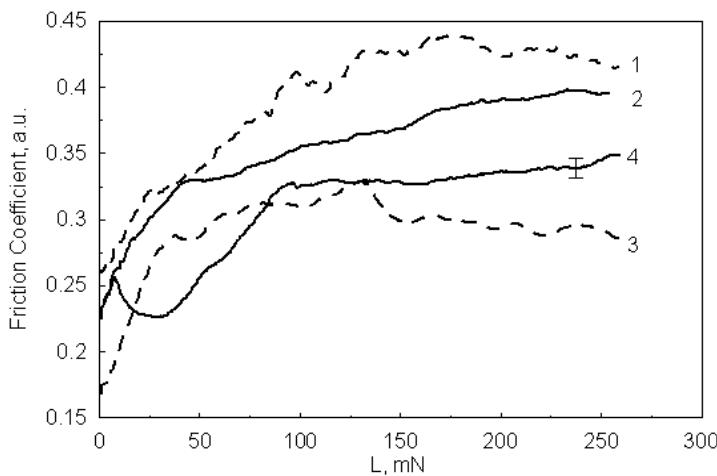
As it is seen from Table 1 the critical relative indentation depth (CRID), given as  $d_{cr}/h$ , is depth sensitive with the magnitude of around 10-13 % for the wide range of coating thickness,  $h$ . This value is in good agreement with the general rule of so-called one-tenth of film thickness.

The same tendency of substrate influence can be observed for the coefficient of friction (Fig. 3). It is seen that the behavior of the coefficient of friction (CoF) for 2.3  $\mu\text{m}$  thick TiC/a-C coating on AISI430 substrate sufficiently differs from that on hard WC substrate. The point of divergence for these two curves is located at around 8 mN. At this load the cone indenter is penetrated into the coating to the depth of 30 nm i.e. 1.3 % of the coating

thickness. It should be mentioned that such clear influence of the soft substrate can be observed for the thick coating only. In case of thinner coatings, the influence of the substrate appears to start at the lowest loads already and the point of divergence cannot be specified due to measurement error. Therefore, it can be stated that coating's coefficient of friction is sufficiently influenced by the substrate at any load applied.

Table 1. Critical indentation depth of TiC/a-C coatings on AISI430 substrate.

$h, \mu\text{m}$	$d_{\text{cr}}, \text{nm}$	CRID, %
0.5	63	13
0.9	105	12
2.3	225	10



**Fig. 3.** Dependence of CoF from the load applied. 1 – pure WC substrate, 2 – 2.3  $\mu\text{m}$  thick TiC/a-C coating on WC substrate, 3 – pure AISI430 substrate, 4 – 2.3  $\mu\text{m}$  thick TiC/a-C coating on AISI430 substrate.

It is important to note that CRID value can be used here for evaluation purpose only. According to ISO 14577-1:2002 the indentation depth should be at least 20 times larger than the surface roughness,  $R_a$ , to eliminate its influence on the hardness measurements. Therefore, in terms of present experiment the minimal penetration depth for TiC/a-C coatings on AISI430 substrate should be around 300 nm and on WC substrate – 600 nm. Keeping in mind the value of CRID, derived in this work, the minimal thickness of the coatings should be not less than 3 and 6  $\mu\text{m}$  for AISI430 and WC substrates correspondingly, but it appeared to be hard to synthesize such thick coatings with high adhesion by the abovementioned method. As the stable and homogeneous 2.3  $\mu\text{m}$  thick TiC/a-C coatings obtained by magnetron sputtering had the best mechanical properties it was assumed that they can be used for CRID determination.

#### 4. Conclusions

In present work, a new experimental approach for the critical relative indentation depth evaluation of the TiC/a-C coatings is proposed. The comparison of the data of the similar coatings obtained by magnetron sputtering on WC and stainless steel substrates shows that the indentation depths larger than 10-13 % of the coating's thickness lead to underestimation of TiC/a-C nanohardness on soft substrate. As for the friction coefficient it can be stated that the soft substrate influences TiC/a-C coatings at the depths as small as 1 % of the coating's thickness so this mechanical property is always affected by the substrate.

**Acknowledgements**

*The work was performed under Russian theme of the state task № 0389-2014-0002.*

**References**

- [1] A.K. Bhattacharya, W.D. Nix // *International Journal of Solids and Structures* **24** (1998) 1287.
- [2] T.Y. Tsui, G.M. Pharr // *Journal of Materials Research* **14** (1999) 292.
- [3] X. Chen, J.J. Vlassak // *Journal of Materials Research* **16** (2001) 2974.
- [4] A. Cavaleiro, J.T. de Hosson, *Nanostructured Coatings* (Springer Science & Business Media, 2007).
- [5] K. Tunvisut, N.P. O'Dowd, E.P. Busso // *International Journal of Solids and Structures* **38** (2001) 335.
- [6] G.N. Peggs, I.C. Leigh, In: *Report MOM 62* (UK National Physical Laboratory, 1983).
- [7] C. Gamonpilas, E.P. Busso // *Materials Science & Engineering A* **380** (2004) 52.
- [8] R. Bartalin, A. Vaccari, V. Micheli, G. Gottardi, R. Pandiyan, A. Collini, P. Lori, G. Coser, N. Laidani // *Progress in Natural Science: Materials International* **24** (2014) 287.
- [9] A.S. Mamaev, A.S. Kaygorodov // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **8** (2014) 1119.
- [10] W. Oliver, G. Pharr // *Journal of Materials Research* **7** (1992) 1564.

## МИКРОМЕХАНИЗМЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В НАНОДВОЙНИКОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ

**Н.В. Скиба<sup>1,2,3\*</sup>, И.А. Овидько<sup>1,2,3</sup>, А.Г. Шейнерман<sup>1,2,3</sup>, Я.В. Конаков<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем машиноведения Российской академии наук,

Большой пр. 61, В.О., Санкт-Петербург, 199178, Россия

<sup>2</sup>Математико-механический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет,

Университетский пр. 28, Старый Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Политехническая 29, Санкт-Петербург, 195215, Россия

\*e-mail: nikolay.skiba@gmail.com

**Аннотация.** Представлен краткий обзор теоретических моделей, которые описывают специфические механизмы пластической деформации в ультрамелкозернистых материалах с нанодвойниковой структурой (нанодвойниковых материалах). В частности, рассмотрены микромеханизмы расширения нанодвойников и микромеханизмы совместного действия решеточного скольжения и миграции двойниковых границ в нанодвойниковых материалах. Получены теоретические зависимости напряжения течения от пластической деформации в нанодвойникованной меди (Cu). Также, произведено теоретическое описание зависимости предела текучести от толщины нанодвойниковых прослоек в нанодвойникованной меди (Cu). Произведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными на примере нанодвойникованной меди (Cu).

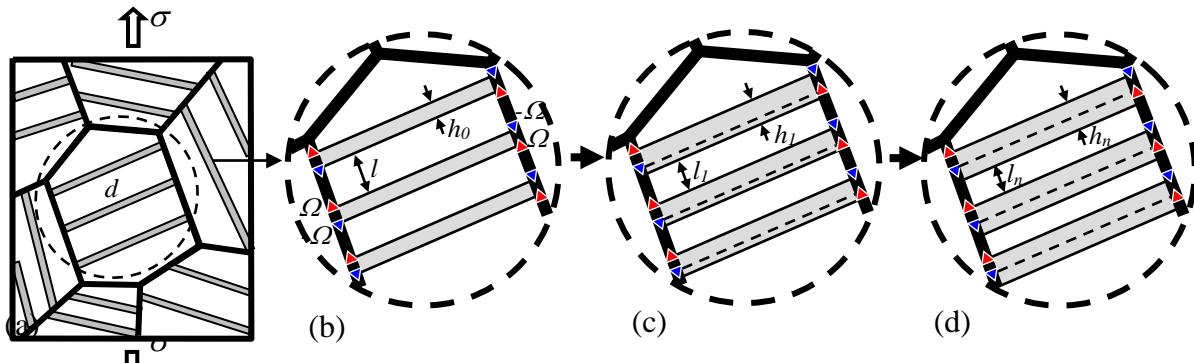
### 1. Введение

Наноструктурные материалы в большинстве случаев характеризуются высокой прочностью и твердостью, но проявляют низкую пластичность, существенно сужая круг их практического использования [1-6]. Однако в последнее время активно развивается класс нанодвойниковых материалов, которые представляют собой ультрамелкозернистые материалы, содержащие внутри зерен ансамбли нанодвойниковых прослоек высокой плотности. Повышенный интерес к нанодвойниковым материалам связан с их высокими механическими характеристиками - уникальным сочетанием сверхвысокой прочности и функциональной пластичности [7-15]. Например, в экспериментальных работах [7-9] было показано, что ультрамелкозернистая медь с заранее сформированной нанодвойниковой структурой имеет предел текучести, превосходящий предел текучести нанокристаллической меди, одновременно сохраняя высокие пластические свойства. Несмотря на значительный прогресс в изучении особенностей деформации нанодвойниковых материалов микромеханика их пластического поведения является предметом активных дискуссий [7-21]. При этом, практически во всех исследованиях [16-21] уникальное сочетание высоких прочностных и пластических характеристик нанодвойниковых материалов связывается с трансформацией нанодвойниковой

структуры, характеризуемой высокой концентрацией двойниковых границ в зернах. Например, в экспериментальных и теоретических работах [7-21] основными механизмами пластической деформации нанодвойниковых материалов предполагаются решеточное скольжение (для которого двойниковые границы выступают в роли препятствий) и миграция двойниковых границ зерен под действием внешнего напряжения. Также, результаты экспериментальных исследований [7-9] указывают на специфическую зависимость предела текучести нанодвойниковых материалов от расстояния между двойниковыми границами. На начальном этапе увеличение расстояния между двойниковыми границами приводит к существенному росту предела текучести. Однако, начиная с некоторого критического расстояния между границами нанодвойников (например, 15 nm в случае нанодвойникованной меди (Cu) [7, 8]) наблюдается плавное снижение предела текучести нанодвойниковых материалов с ростом расстояния между двойниковыми границами. Таким образом, в настоящем обзоре будут рассмотрены теоретические модели микромеханизмов пластической деформации нанодвойниковых материалов, а именно механизм расширение нанодвойников за счет миграции двойниковых границ и механизм совместного действия решеточного скольжения с миграцией двойниковых границ. Также, будут представлены теоретические зависимости предела текучести от расстояния между двойниковыми границами и произведено сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными данными.

## 2. Микромеханизм расширения нанодвойников за счет миграции двойниковых границ

Экспериментальные исследования [7-15] деформационного поведения нанодвойниковых материалов указывают на определяющую роль двойниковых границ в процессах пластической деформации материалов, содержащих нанодвойники с малыми толщинами. Миграция двойниковых границ под действием внешней механической нагрузки считается основным механизмом пластической деформации ультрамелкозернистых нанодвойниковых материалов. Рассмотрим геометрические характеристики расширения нанодвойниковых прослоек за счет миграции двойниковых границ.



**Рис. 1.** Модель пластической деформации нанодвойникованного материала за счет расширения нанодвойников. (а) Ультрамелкозернистый образец с нанодвойниковой структурой. (б) Увеличенная вставка с зерном, содержащим периодическую структуру из  $N$  нанодвойников. (в) Элементарный акт увеличения толщины нанодвойников за счет миграции двойниковых границ. (г) Система из  $N$  нанодвойников после  $n$ -ого элементарного акта расширения нанодвойников.

В теоретической модели [16] предполагается, что в зернах нанодвойникованного материала со средним размером  $d$  непрерывно распределены нанодвойники

прямоугольной формы, которые ограничены двойниковыми границами (Рис. 1а). Нанодвойники моделируются одинаковыми прямоугольниками со сторонами  $h_0$  и  $d$ . Поле напряжений, создаваемое каждым нанодвойником, может быть эффективно описано полем напряжения дисклинационного квадруполя с мощностью дисклинаций  $\pm\Omega$  ( $\pm\Omega$ -дисклинациями) и плечами  $h_0$  и  $d$  (Рис. 1б). Согласно теории дефектов в твердых телах [22-24], мощность  $\Omega$  связана с модулем вектора Бюргерса  $b$  дислокации Шокли отношением  $\Omega = 2 \arctan(b/2\delta)$ . К образцу приложено внешнее растягивающее напряжение  $\sigma$ , которое вызывает действие сдвигового напряжения  $\tau$  вдоль границ нанодвойников. Двойники ориентированы таким образом, что вдоль их границ действует максимальное сдвиговое напряжение  $\tau = \sigma/2$ . Действие сдвигового напряжения  $\tau$  активирует скольжение частичных дислокаций (дислокаций Шокли) вдоль двойниковых границ. Дислокации Шокли двигаются в материалах с ГЦК решеткой вдоль плоскостей скольжения {111}, формируя позади себя дефект упаковки с удельной энергией  $\gamma$ . Таким образом, элементарный акт скольжения дислокации Шокли вдоль границы двойника приводит к увеличению толщины двойника  $h_0$  на величину  $\delta$ , равное расстоянию между соседними плоскостями скольжения {111} (Рис. 1с). Предполагается, что скольжение частичных дислокаций происходит одновременно вдоль границ всех двойников, имеющихся в теле зерна, приводя к одновременному увеличению их толщины  $h_0$  на величину  $\delta$  и образованию новых двойников толщиной  $h_1 = h_0 + \delta$ , а расстояния между ними уменьшается на такую же величину  $\delta$  и становится равным  $l_1 = l - \delta$  (Рис. 1с). Расстояние  $\delta$  между соседними плоскостями скольжения {111} связано с параметром решетки  $a$  следующим отношением:  $\delta = a/\sqrt{3}$ . В рамках модели дислокации Шокли представляют собой чисто краевые дислокации типа  $(a/6)\langle 11\bar{2} \rangle$ , с модулем вектора Бюргерса  $b = a/\sqrt{6}$ .

Элементарный акт увеличения толщины нанодвойников на величину  $\delta$  может повторяться многократно. В результате последовательного осуществления  $n$  элементарных актов роста толщины нанодвойников в теле зерна образуется  $N$  новых двойников толщиной  $h = h_0 + n\delta$  (Рис. 1д). При этом расстояния между нанодвойниками уменьшается и становится равным  $l_n = l - n\delta$  (Рис. 1д). Каждый акт увеличения толщины нанодвойников требует увеличения величины внешнего сдвигового напряжения  $\tau$  до некоторой критической величины  $\tau_n^{crit}$ , определяемой как минимальное сдвиговое напряжение, при котором процесс роста нанодвойников энергетически выгоден. Далее рассмотрим энергетические характеристики последовательного роста толщины  $h$  нанодвойников.

Рассмотрим энергетические характеристики перехода дефектной системы из  $(n-1)$ -ого состояния, которое характеризуется энергией  $W_{n-1}$  системы из  $N$  нанодвойников толщиной  $h_{n-1} = h_0 + (n-1)\delta$  (возникшей в результате последовательной реализации  $(n-1)$ -ого элементарного акта увеличения толщины исходных нанодвойников), в  $n$ -ое состояние, характеризуемое энергией  $W_n$  системы из  $N$  нанодвойников толщиной  $h_n = h_0 + n\delta$  (Рис. 1д) (возникшей в результате последовательной реализации  $n$  элементарных актов увеличения толщины исходных нанодвойников). Разность полных энергий  $\Delta W_n = W_n - W_{n-1}$ , характеризующая переход дефектной системы из  $(n-1)$ -ого состояния в  $n$ -ое состояние может быть записана следующим образом:

$$\Delta W_n = E_N^{q(n)} - E_N^{q(n-1)} + E_N^{q-q(n)} - E_N^{q-q(n-1)} + E_N^\tau, \quad (1)$$

где  $E_N^{q(n)}$  и  $E_N^{q(n-1)}$  – соответственно собственные энергии  $N$  квадрупольей  $\pm\Omega$ -дискиназий в  $n$ -ом и  $(n-1)$ -ом состояниях;  $E_N^{q-q(n)}$  и  $E_N^{q-q(n-1)}$  – соответственно энергия упругих взаимодействий между всеми  $N$  квадруполями  $\pm\Omega$ -дискиназий в  $n$ -ом и  $(n-1)$ -ом состояниях;  $E_N^\tau$  – работа совершающаяся внешним сдвиговым напряжением  $\tau$  по увеличению толщины  $N$  нанодвойников на расстояние  $\delta$ .

Собственная энергия  $E_N^q$  дается известным выражением [23]:

$$E_N^q = \frac{N G \Omega^2}{4\pi(1-\nu)} \left( h_0^2 \ln \frac{h_0^2 + d^2}{h_0^2} + d^2 \ln \frac{d^2 + h_0^2}{d^2} \right), \quad (2)$$

где  $D = G/2\pi(1-\nu)$ ,  $G$  – модуль сдвига,  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Энергия упругого взаимодействия между  $i$ -ым и  $j$ -ым квадруполями  $\pm\Omega$ -дискиназий рассчитывается путем зарождения  $j$ -ого квадрупольядиполя в поле сдвиговых напряжений  $i$ -ого квадруполя. Энергия  $E_N^{q-q}$  представляет собой суммарную энергию всех таких парных взаимодействий между дискинационными квадруполями и может быть записана в виде двойной суммы по индексам  $i$  и  $j$ :

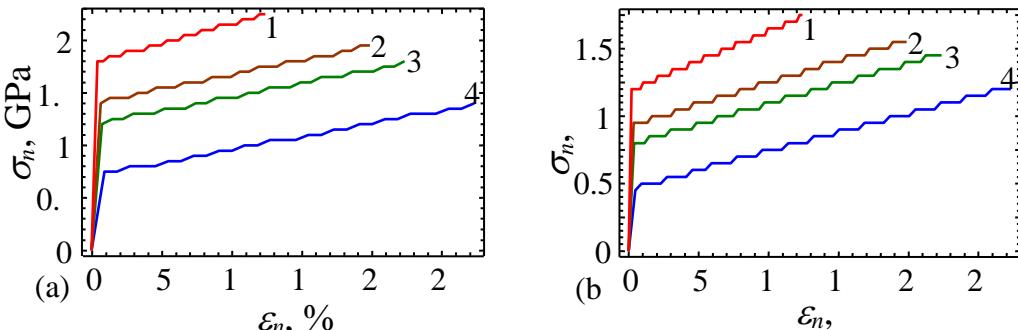
$$E_N^{q-q} = \frac{D\Omega^2}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left( (h_0 + y_{ij}) \ln \frac{d^2 + (h_0 + y_{ij})^2}{(h_0 + y_{ij})^2} + (h_0 - y_{ij}) \ln \frac{d^2 + (h_0 - y_{ij})^2}{(h_0 - y_{ij})^2} + d^2 \left( \ln \frac{d^2 + (h_0 + y_{ij})^2}{d^2 + y_{ij}^2} + \ln \frac{d^2 + (h_0 - y_{ij})^2}{d^2 + y_{ij}^2} \right) - 2y_{ij}^2 \ln \frac{d^2 + y_{ij}^2}{y_{ij}^2} \right), \quad (3)$$

где  $y_{ij} = (j-i)(h_0 + l)$ .

Энергия  $E_N^\tau$  дается стандартной формулой:

$$E_N^\tau = -N\tau\delta d. \quad (4)$$

С помощью формул (1-4) составим выражение для разности полной энергии  $\Delta W_n$  системы, характеризующей  $n$ -ый элементарный акт роста толщины нанодвойниковых прослоек. Выполнение условия  $\Delta W_n < 0$  означает, что переход системы из  $(n-1)$ -ого состояния в  $n$ -ое сопровождается понижением полной энергии системы, то есть является энергетически выгодным. Реализация  $n$ -ого элементарного акта становится возможной при достижении внешним сдвиговым напряжением  $\tau$  некоторой критической величины  $\tau_n^{crit}$ , которая может быть определена из условия  $\Delta W_n = 0$ .



**Рис. 2.** Зависимость предела текучести  $\sigma_n$  от степени пластической деформации  $\varepsilon_n$  при различных значениях исходных толщин  $h_0 = 15$  nm (кривая 1), 10 nm (кривая 2), 8 nm (кривая 3) и 4 nm (кривая 4) для расстояний (a)  $l = 50$  nm и (b)  $l = 25$  nm.

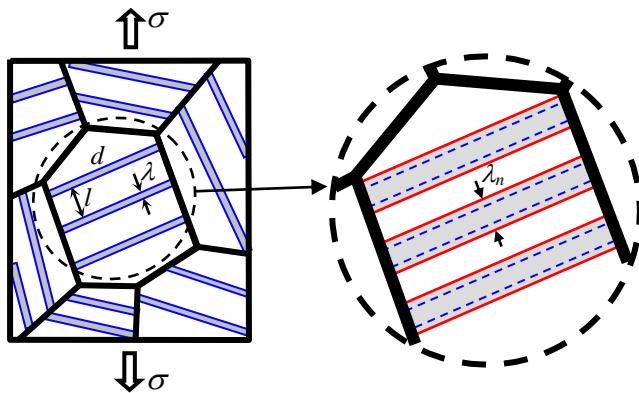
Рост толщины нанодвойников сопровождается пластической деформацией  $\varepsilon_n$ , вклад которой, после реализации  $n$ -ого элементарного акта, в общую пластическую деформацию может быть оценен с помощью следующей формулы:

$$\varepsilon_n \approx \frac{nN\delta}{d}. \quad (5)$$

Используя оценку (5) для степени пластической деформации  $\varepsilon_n$  и выражение  $\sigma_n = 2\tau_n^{crit}$  построим кривую зависимости предела текучести от степени пластической деформации на примере мелкозернистой Cu с использованием следующих параметров:  $G = 44 \text{ GPa}$ ,  $\nu = 0.38$ ,  $a = 352 \text{ нм}$  [24],  $\gamma = 45 \text{ мJ m}^{-2}$  [25]. В качестве среднего размера зерна выберем значение  $d = 500 \text{ нм}$ . Зависимость  $\sigma_n(\varepsilon_n)$  представлена на Рис. 2 при различных значениях исходных толщин  $h_0$  нанодвойников для случая  $l = 50 \text{ нм}$  (Рис. 2a) и  $l = 25 \text{ нм}$  (Рис. 2b). Количество  $N$  нанодвойников в зерне определялось из выражения  $N \approx d/(h_0 + l)$ , округляя полученное число по правилам округления до целого значения. Из зависимостей на Рис. 2 видно, что увеличение толщины  $h_0$  исходных нанодвойников и уменьшение начальных расстояний  $l$  между двойниками приводит к росту предела текучести. Следует отметить, что максимальные значения предела текучести, полученные в экспериментальных работах [7,8] в 1.5÷2 раза ниже, полученных из наших теоретических расчетов. Таким образом, данная теоретическая модель [16] дает качественное описание микромеханизма пластической деформации за счет миграции двойниковых границ в нанодвойниковых материалах. В следующем разделе будет рассмотрена более общая теоретическая модель микромеханизма расширения нанодвойников путем миграции двойниковых границ, сопровождающегося решеточным скольжением.

### 3. Микромеханизм совместного действия решеточного скольжения и миграции двойниковых границ

Рассмотрим модельную систему – зерно, содержащее  $N$  нанодвойников толщиной  $\lambda$  и расстоянием  $l$  между соседними двойниками (Рис. 3). Действие внешнего напряжения  $\sigma$  активирует скольжение частичных дислокаций (дислокаций Шокли) вдоль двойниковых границ, что приводит к их миграции.



**Рис. 3.** Модель пластической деформации нанодвойникованного материала за счет роста толщины нанодвойников.

Согласно данным теоретических моделей [17,18] происходит одновременная миграция всех двойниковых границ, приводя к увеличению толщины двойников  $\lambda$  на величину  $2\delta$ , где  $\delta = a/\sqrt{3}$ . Элементарный акт увеличения толщины нанодвойников на

величину  $2\delta$  может повторяться многократно. В результате последовательного осуществления  $n$  элементарных актов роста толщины нанодвойников в теле зерна имеется  $N$  нанодвойников толщиной  $\lambda_n = \lambda + 2n\delta$  (Рис. 3). Используя формулу (1) для разности энергий  $\Delta W_n$  [16] определим условие реализации  $n$ -ого элементарного акта расширения двойниковых прослоек. В реальных материалах распределение толщин  $\lambda$  нанодвойников носит статистический характер. Согласно экспериментальным данным [7, 8] толщина  $\lambda$  нанодвойников в ультрамелкозернистой меди подчиняется логнормальному распределению [25]:

$$f(\lambda) = \frac{1}{\lambda s \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln[\lambda/\lambda_{avg}] + s^2/2)^2}{2s^2} \right], \quad (6)$$

где  $\lambda_{avg}$  – среднее значение толщины  $\lambda$  нанодвойников,  $s$  – дисперсия. В этом случае среднее значение  $\Delta W_n^{avg}$  изменения полной энергии системы рассчитывает по следующей формуле:

$$\Delta W_n^{avg} = \frac{1}{\lambda_{avg}} \int_0^\infty \Delta W_n(\lambda) \lambda f(\lambda) d\lambda. \quad (7)$$

Реализация  $n$ -ого элементарного акта становится возможной при достижении внешним сдвиговым напряжением  $\tau$  некоторой величины  $\tau_n^{crit}$ , которая может быть определена из условия  $\Delta W_n^{avg} = 0$ .

Поскольку мы рассматриваем ультрамелкозернистые материалы, то логично предположить, что помимо деформации двойникование в них действует традиционное решеточное скольжение. В этом случае, пластическая деформация по предложенному механизму расширения нанодвойников охватывает не все зерна в материале (вследствие различной ориентации нанодвойников в зернах). Деформация по механизму роста толщины нанодвойниковых прослоек происходит только в зернах, в которых ориентация двойниковых границ совпадает или близка к направлению действия максимального сдвигового напряжения. Предполагается, что в остальной части зерен (с невыгодной по отношению к внешнему сдвиговому напряжению ориентацией двойниковых границ) действует другой механизм деформации, а именно решеточное скольжение. Напряжение  $\sigma_{HP}$ , при котором начинает действовать решеточное скольжение может быть оценено с помощью соотношения Холла-Петча:  $\sigma_{HP} = \sigma_0 + K_{HP}d_m^{-1/2}$ , где  $\sigma_0$  и  $K_{HP}$  – индивидуальные для каждого материала константы,  $d_m$  – средний размер структуры, на котором осуществляется скольжение. В нашей модели предполагается, что скольжение решеточных дислокаций в основном осуществляется в промежутках между нанодвойниками, поэтому в качестве среднего размера зерна  $d_m$  в соотношение Холла-Петча выберем значение  $d_m = l$ . Таким образом, предел текучести может быть оценен с помощью следующего выражения:

$$\sigma_n = \alpha \sigma'_n + \beta \sigma_{HP}, \quad (8)$$

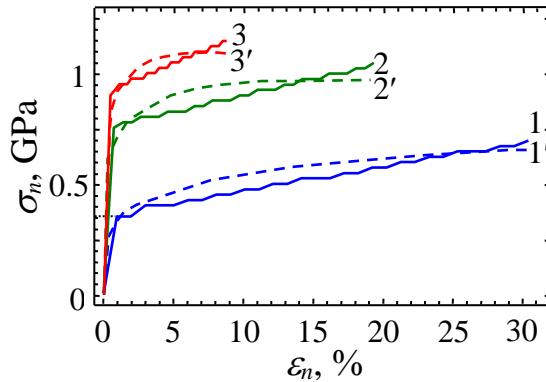
где  $\sigma'_n = 2\tau_n^{crit}$ , а  $\alpha$  и  $\beta$  – объемные доли материала, соответственно деформируемые по механизму расширения нанодвойников и за счет решеточного скольжения.

Рост толщины нанодвойников и решеточное скольжение вызывают пластическую деформацию  $\varepsilon_n$ , вклад которой, после реализации  $n$ -ого элементарного акта, в общую пластическую деформацию может быть оценен с помощью следующей формулы:

$$\varepsilon_n \approx \alpha \frac{2nN\delta}{d} + \beta \frac{nb}{d}, \quad (9)$$

где  $b = a/\sqrt{2}$  - величина пластического сдвига, возникающего в результате действия решеточного скольжения.

Используя оценку (9) для степени пластической деформации  $\varepsilon_n$  и выражение (8) для  $\sigma_n$  построим кривую зависимости  $\sigma_n(\varepsilon_n)$  на примере нанодвойникованной меди, с использованием ее следующих параметров:  $G = 44 \text{ ГПа}$ ,  $\nu = 0.38$ ,  $a = 0.352 \text{ нм}$  [24],  $\sigma_0 = 200 \text{ МПа}$ ,  $K_{HP} = 1750 \text{ МПа}$  [25]. Параметры логнормального распределения (6)  $s = 1/3$  и  $\lambda_{avg}$  брались из экспериментальных данных [7,8]. Количество  $N$  нанодвойников в зерне определялось из выражения  $N \approx d/(\lambda_{avg} + l)$  с округлением до целого значения.



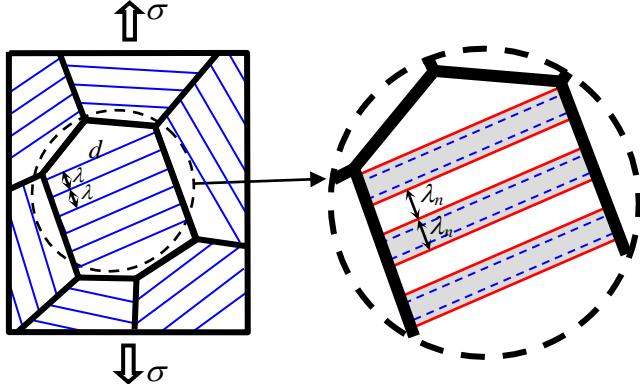
**Рис. 4.** Зависимость напряжения  $\sigma_n$  от степени пластической деформации  $\varepsilon_n$  при различных значениях средней толщины нанодвойников  $\lambda_{avg} = 4 \text{ нм}$  (кривая 1, 1'), 10 nm (кривая 2, 2'), 15 nm (кривая 3, 3') (1, 2, 3 – теоретические кривые; 1', 2', 3' – экспериментальные кривые).

Зависимость  $\sigma_n(\varepsilon_n)$  представлена на Рис. 4 при различных значениях средних толщин  $\lambda_{avg}$  нанодвойников для случая, когда среднее расстояние между нанодвойниками  $l = 40 \text{ нм}$ . На Рис. 4 представлено сравнение теоретических зависимостей  $\sigma_n(\varepsilon_n)$  (сплошные кривые 1, 2 и 3) с экспериментальными данными (кривые 1', 2' и 3') из работ [7,8]. Полученные нами теоретические зависимости демонстрируют хорошее количественное совпадение с экспериментальными данными. Также, из зависимостей на Рис. 4 видно, что увеличение толщины  $\lambda_{avg}$  нанодвойников приводит к росту напряжения течения.

#### 4. Определение предела текучести в нанодвойниковых материалах

Используя результаты теоретической модели [18], рассмотрим отдельное зерно, содержащее  $N$  двойниковых границ, расстояния между которыми одинаково и равно  $\lambda$  (Рис. 5). Действие внешней растягивающей нагрузки  $\sigma$  приводит к возникновению сдвигового напряжения  $\tau$  вдоль двойниковых границ. В рамках модели, скольжение частичных  $b$ -дислокаций приводит к перемещению двойниковых границ в направлении, перпендикулярном плоскости границы, на расстояние между соседними плоскостями параллельными плоскости двойниковой границы. Предполагается, что одновременно происходит миграция всех двойниковых границ, имеющихся в теле зерна. Процесс зарождения и скольжения частичной  $b$ -дислокации моделируется возникновением дислокационного диполя с векторами Бюргерса  $\pm b$  (Рис. 5). Таким образом, процесс одновременной миграции  $N$  двойниковых границ может быть описан образованием  $N$  диполей частичных  $\pm b$ -дислокаций (Рис. 5). В результате,

элементарным актом пластической деформации нанодвойникового образца является одновременная миграция двойниковых границ на одно межплоскостное расстояние  $\delta = a / \sqrt{3}$  (Рис. 5).



**Рис. 5.** Модель микромеханизма пластической деформации за счет миграции двойниковых границ в нанодвойниковых материалах.

Элементарный акт миграции двойниковых границ на расстояние  $\delta$  может повторяться многократно. В результате последовательного осуществления  $n$  элементарных актов пластической деформации происходит миграция двойниковых границ на расстояние  $n\delta$  (Рис. 5).

Реализация  $n$ -ого элементарного акта миграции двойниковых границ характеризуется разностью энергий  $\Delta W_n = W_n - W_{n-1}$ , где  $W_n$  - энергия дефектной системы в  $n$ -ом состоянии, а  $W_{n-1}$  - энергия дефектной системы  $(n-1)$ -ого состояния. Осуществление  $n$ -ого элементарного акта пластической деформации энергетически выгодно в случае выполнения условия  $\Delta W_n < 0$ . Запишем выражение для разности энергий  $\Delta W_n$ :

$$\Delta W_n = E_N^b + E_n^{b-b} - E_{n-1}^{b-b} + E_N^\tau, \quad (10)$$

где  $E_N^b$  – собственные энергии  $N$  диполей  $\pm b$ -дислокаций Шокли;  $E_n^{b-b}$  и  $E_{n-1}^{b-b}$  – соответственно энергия упругих взаимодействий между всеми диполями  $\pm b$ -дислокаций Шокли в  $n$ -ом и  $(n-1)$ -ом состояниях;  $E^\tau$  – работа совершаемая внешним сдвиговым напряжением  $\tau$  при миграции  $N$  двойниковых границ на расстояние  $\delta$ .

Собственная энергия  $E_N^b$  дается известным выражением [23]:

$$E_N^b = ND b^2 \left( \ln \frac{d-b}{b} + 1 \right), \quad (11)$$

где  $D = G / 2\pi(1-\nu)$ ,  $G$  – модуль сдвига,  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Энергия  $E_n^{b-b}$  упругого взаимодействия между всеми диполями  $\pm b$ -дислокаций для  $n$ -ого состояния рассчитывается по следующей формуле:

$$E_n^{b-b} = A + B + C + E + F, \quad (12)$$

$$\text{где } A = ND b^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left( \ln \left[ 1 + \frac{d^2}{((i-j)\delta)^2} \right] - \frac{2d^2}{d^2 + ((i-j)\delta)^2} \right),$$

$$B = D b^2 \sum_{k=1}^{N/2-1} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (N/2-k) \left( \ln \left[ 1 + \frac{d^2}{[\lambda(2k-1) + \delta(j+i)]^2} \right] - \frac{2d^2}{d^2 + [\lambda(2k-1) + \delta(j+i)]^2} \right),$$

$$C = Db^2 \sum_{k=1}^{N/2-1} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (N/2 - k) \left( \ln \left[ 1 + \frac{d^2}{[\lambda(2k-1) - \delta(j+i)]^2} \right] - \frac{2d^2}{d^2 + [\lambda(2k-1) - \delta(j+i)]^2} \right),$$

$$E = Db^2 \sum_{k=1}^{N/2-1} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (N/2 - k) \left( \ln \left[ 1 + \frac{d^2}{[2\lambda k + \delta(i-j)]^2} \right] - \frac{2d^2}{d^2 + [2\lambda k + \delta(i-j)]^2} \right),$$

$$F = Db^2 \sum_{k=1}^{N/2-1} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (N/2 - k) \left( \ln \left[ 1 + \frac{d^2}{[2\lambda k + \delta(j-i)]^2} \right] - \frac{2d^2}{d^2 + [2\lambda k + \delta(j-i)]^2} \right).$$

Энергия  $E_{n-1}^{b-b}$  упругого взаимодействия между всеми диполями  $\pm b$ -дислокаций для  $n-1$ -ого состояния получается из формулы (12) простой заменой  $n$  на  $n-1$ .

Энергия  $E_N^\tau$  упругого взаимодействия с внешним сдвиговым напряжением  $E_N^\tau$ дается стандартной формулой:

$$E_N^\tau = -N\tau bd. \quad (13)$$

С помощью формул (10)-(13) получим выражения для полной разности энергий  $\Delta W_n$ . Реализация  $n$ -ого элементарного акта пластической деформации становится возможной при достижении внешним сдвиговым напряжением  $\tau$  некоторой величины  $\tau_n^{crit}$ , которая может быть определена из условия  $\Delta W_n = 0$  дается следующим выражением:

$$\tau_n^{crit} = \frac{NDb^2 \left( \ln \frac{d-b}{b} + 1 \right) + A + B + C + E + F}{Nb d}. \quad (14)$$

Используем значение критического сдвигового напряжения  $\tau_n^{crit}$  для оценки предела текучести  $\sigma_y^{th}$ . Предположим, что предел текучести  $\sigma_y^{th}$  соответствует величине критического напряжения  $\tau_{\gamma=0.02}^{crit}$ , которое требуется для достижения пластической деформации  $\gamma_n = 2\%$ . Критическое нормальное напряжение  $\sigma_n^{crit}$  связано с критическим сдвиговым напряжением  $\tau_n^{crit}$  следующим выражением:  $\sigma_n^{crit} = 2\tau_n^{crit} / \sin 2\theta$ , где  $\theta$  - средний угол, учитывающие различие в ориентации плоскостей скольжения частичных дислокаций по отношению к направлению действия внешнего сдвигового напряжения.

Пластическая деформация за счет миграции двойниковых границ происходит только в зернах, в которых ориентация двойниковых границ близка к направлению действия максимального сдвигового напряжения. Как отмечалось во введение, результаты экспериментальных исследований указывают на изменение зависимости предела текучести  $\sigma_y$  от расстояния  $\lambda$  между двойниковыми границами на противоположную при достижении расстоянием  $\lambda$  некоторого значения  $\lambda_*$ , которое определяется из экспериментальных данных. В модели предполагается, что это вызвано включением другого механизма пластической деформации, а именно решеточного скольжения, которое реализуется за счет скольжения решеточных дислокаций с векторами Бюргерса  $B$  в промежутках между двойниковыми границами. Напряжение  $\sigma_{HP}$ , при котором начинает действовать решеточное скольжение может быть оценено с помощью соотношения Холла-Петча:  $\sigma_{HP} = \sigma_0 + K_{HP} d_m^{-1/2}$ , где  $\sigma_0$  и  $K_{HP}$  - индивидуальные для каждого материала константы,  $d_m$  - средний размер структуры, на котором осуществляется скольжение. В нашей модели предполагается, что

скольжение решеточных дислокаций в основном осуществляется в промежутках между двойниковыми границами, поэтому в качестве среднего размера зерна  $d_m$  в соотношение Холла-Петча выберем значение  $d_m = \lambda$ . В этом случае для оценки предела текучести воспользуемся правилом смеси, введя объемные доли материала деформируемого по механизму миграции двойниковых границ  $\alpha$  и за счет действия решеточного скольжения  $\beta$ . Таким образом, предел текучести может быть оценен с помощью следующего выражения:

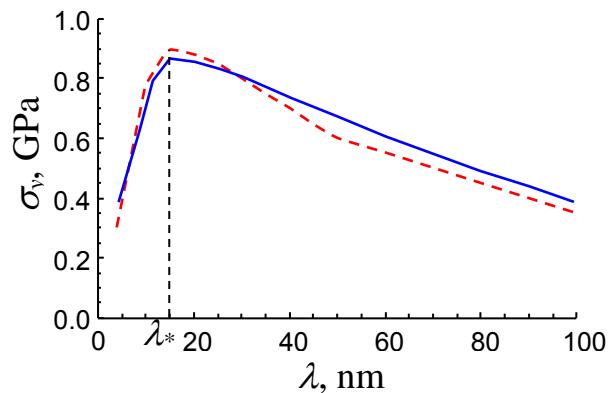
$$\begin{cases} \sigma_y^{th} = \sigma_{\gamma=0.02}^{crit}, & \lambda < \lambda_*, \\ \sigma_y^{th} = \alpha \sigma_{\gamma=0.02}^{crit} + \beta \sigma_{HP}, & \lambda \geq \lambda_*, \end{cases} \quad (15)$$

Величина пластической деформации  $\gamma_n$ , которая достигается после реализации  $n$ -ого элементарного акта миграции границ зерен и решеточного скольжениядается следующим выражением:

$$\begin{cases} \gamma_n = \alpha \frac{nNb}{d}, & \lambda < \lambda_*, \\ \gamma_n = \alpha \frac{nNb}{d} + \beta \frac{nB}{d}, & \lambda \geq \lambda_*, \end{cases} \quad (16)$$

где  $B = a/\sqrt{2}$  - величина пластического сдвига, возникающего в результате действия решеточного скольжения.

Используя выражения (15) и (16) построим зависимость предела текучести  $\sigma_y^{th}$  от расстояния  $\lambda$  между двойниковыми границами на примере ультрамелкозернистой нанодвойниковой меди (Cu). В качестве материальных постоянных выберем следующие значения:  $G = 44$  ГПа,  $\nu = 0.38$ ,  $a = 0.352$  нм [24],  $\sigma_0 = 200$  МПа,  $K_{HP} = 1750$  МПа [25]. Параметры дефектной структуры положим равными:  $d = 500$  нм,  $\alpha = 0.4$ ,  $\beta = 0.6$  и  $\theta = 30^\circ$ .



**Рис. 6.** Зависимость теоретического  $\sigma_y^{th}$  (сплошная линия) и экспериментального  $\sigma_y^{\exp}$  (штрихованная линия) предела текучести от расстояния  $\lambda$  между двойниковыми границами на примере ультрамелкозернистой меди (Cu) с нанодвойниковой структурой.

На Рис. 6 приведены теоретическая  $\sigma_y^{th}(\lambda)$  (сплошная линия) и экспериментальная  $\sigma_y^{\exp}(\lambda)$  (штрихованная линия, из экспериментальных работ [7,8]) зависимости предела текучести от расстояния между двойниковыми границами. Видно, что при малых

расстояниях между двойниковыми границами ( $\lambda < \lambda_* = 15 \text{ nm}$ ) величина предела текучести нанодвойникованного материала возрастает с увеличением расстояния между этими границами (Рис. 6). В случае больших расстояний между двойниковыми границами ( $\lambda \geq \lambda_* = 15 \text{ nm}$ ) наблюдается обратная тенденция, а именно снижение величины предела текучести с ростом расстояния между двойниковыми границами (Рис. 2). Из Рис. 6 видно, что теоретическая зависимость  $\sigma_y^{\text{th}}(\lambda)$  предела текучести от расстояния между двойниковыми границами демонстрирует хорошее совпадение с экспериментальными данными  $\sigma_y^{\text{exp}}(\lambda)$ .

### **Заключение**

Таким образом, представлены теоретические модели, которые описывают особенности пластической деформации ультрамелкозернистых материалов с нанодвойниковой структурой. В моделях пластическая деформация осуществляется за счет последовательной миграции двойниковых границ и решеточного скольжения в промежутках между двойниковыми границами. Описание микромеханизмов пластичности основывалось на теоретическом подходе, заключающемся в расчете энергетических характеристик процессов трансформации дефектной структуры, вызывающей пластическую деформацию нанодвойниковых материалов. Используя предложенный теоретический подход, получены зависимости напряжения течения от пластической деформации мелкозернистой меди с нанодвойникованной структурой при одноосном растяжении, которые показали хорошее качественное и количественное совпадение с экспериментальными данными. Также, определены значения предела текучести нанодвойниковой меди в предположение одновременного действия деформации двойникование и решеточного скольжения, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Хорошее совпадение с экспериментальными данными наших теоретических расчетов позволяет утверждать, что нами выявлены основные микромеханизмы пластической деформации (расширение нанодвойников и решеточное скольжение), которые ответственны за уникальное деформационное поведение нанодвойниковой меди. Результаты данного теоретического исследования могут быть использованы на практике при формировании в мелкозернистых материалах нанодвойниковых прослоек, давая рекомендации по оптимизации их структуры, позволяющие достичь одновременного сочетания высокой прочности и функциональной пластичности этих материалов.

*Данная работа выполнена при поддержке (для Н.В.С.) Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 16-32-60110) и Министерства Образования и Науки Российской Федерации (грант Президента РФ МД-9152.2016.1), и (для А.Г.Ш. и Я.В.К.) Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 15-31-20095).*

### **Литература**

- [1] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge, Cambridge University Press, 2007).
- [2] E.C. Aifantis // *Materials Science & Engineering A* **503** (2009) 190.
- [3] C.S. Pande, K.P. Cooper // *Progress in Materials Science* **54** (2009) 689.
- [4] R.Z. Valiev, T.G. Langdon // *Progress in Materials Science* **51** (2006) 881.
- [5] M. Kawasaki, T.G. Langdon // *Journal of Materials Science* **42** (2007) 1782.
- [6] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Reviews of Advanced Materials Science* **37** (2014) 97.
- [7] L. Lu, X. Chen, X. Huang, K. Lu // *Science* **323** (2009) 607.
- [8] K. Lu, L. Lu, S. Suresh // *Science* **324** (2009) 349.

- [9] Y.M. Wang, F. Sansoz, T. LaGrange, R.T. Ott, J. Marian, T.W. Barbee Jr., A.V. Hamza // *Nature Materials* **12** (2013) 697.
- [10] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu // *Science* **304** (2004) 422.
- [11] T. Zhu, H. Gao // *Scripta Materialia* **66** (2012) 843.
- [12] Z. You, X. Li, L. Gui, Q. Lu, T. Zhu, H. Gao, L. Lu // *Acta Materialia* **61** (2013) 217.
- [13] Q. Huang, D. Yu, B. Xu, W. Hu, Y. Ma, Y. Wang, Z. Zhao, B. Wen, J. He, Z. Liu, Y. Tian // *Nature* **510** (2014) 250.
- [14] P. Gu, M. Dao, Y. Zhu // *Philosophical Magazine* **94** (2014) 1249.
- [15] H. Zhou, X. Li, S. Qu, W. Yang, H. Gao // *Nano Letters* **14** (2014) 5075.
- [16] N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *Reviews of Advanced Materials Science* **37** (2014) 29.
- [17] N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *Doklady Physics* **60** (2015) 507.
- [18] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, N.V. Skiba // *Reviews of Advanced Materials Science* **41** (2015) 93.
- [19] X. Li, Y. Wei, L. Lu, K. Lu, H. Gao // *Nature* **464** (2010) 877
- [20] Z. You, X. Li, L. Gui, Q. Lu, T. Zhu, H. Gao and L. Lu // *Acta Materialia* **61** (2013) 217.
- [21] Y. Tian, B. Xu, D. Yu, Y. Ma, Y. Wang, Y. Jiang, W. Hu, C. Tang, Y. Gao, K. Luo, Z. Zhao, L.-M. Wang, B. Wen, J. He, Z. Liu // *Nature* **493** (2013) 385.
- [22] A.E. Romanov, V.I. Vladimirov, In: *Dislocations in Solids*, vol. 9, ed. by F.R.N. Nabarro (North-Holland, Amsterdam, 1992), p. 191.
- [23] A.E. Romanov, A.L. Kolesnikova // *Progress in Materials Science* **54** (2009) 740.
- [24] J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocations* (Wiley, New York, 1982).
- [25] R.A. Masumura, P.M. Hazzledine, C.S. Pande // *Acta Materialia* **46** (1998) 4527.

## MICROMECHANISMS OF PLASTIC DEFORMATION IN NANOTWINNED MATERIALS

**N.V. Skiba<sup>1,2,3\*</sup>, I.A. Ovid'ko<sup>1,2,3</sup>, A.G. Sheinerman<sup>1,2,3</sup>, Ya.V. Konakov<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>Research Laboratory for Mechanics of New Nanomaterials,

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya 29, St. Petersburg, 195251, Russia

<sup>2</sup>Department of Mathematics and Mechanics, St. Petersburg State University,

Universitetskii pr. 28, Staryi Peterhof, St. Petersburg, 198504, Russia

<sup>3</sup>Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,

Bolshoj pr. 61, Vas. Ostrov, St. Petersburg, 199178, Russia

\*e-mail: nikolay.skiba@gmail.com

**Abstract.** A brief review of the theoretical models which describe specific plastic deformation mechanisms in ultrafine-grained materials with nanotwinned structure (nanotwinned materials) is presented. In particular, micromechanism of nanotwin widening and micromechanism of combined action of lattice dislocation slip and twin boundary migration in nanotwinned materials are considered. Dependence of the flow stress on the

plastic strain in nanotwinned cooper (Cu) is calculated. Also, dependence of the yield stress on twin thickness in nanotwinned copper (Cu) is theoretically described. Our theoretical results and their comparison with corresponding experimental data in the exemplary case of nanotwinned cooper (Cu) are discussed.

### Acknowledgements

*This work was supported (for NVS) by the Russian Fund of Basic Research (grant 16-32-60110) and the Ministry of Education and Science of Russian Federation (grant MD-9152.2016.1), and (for AGS and YaVK) by the Russian Fund of Basic Research (grant 15-31-20095).*

### References

- [1] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge, Cambridge University Press, 2007).
- [2] E.C. Aifantis // *Materials Science & Engineering A* **503** (2009) 190.
- [3] C.S. Pande, K.P. Cooper // *Progress in Materials Science* **54** (2009) 689.
- [4] R.Z. Valiev, T.G. Langdon // *Progress in Materials Science* **51** (2006) 881.
- [5] M. Kawasaki, T.G. Langdon // *Journal of Materials Science* **42** (2007) 1782.
- [6] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Reviews of Advanced Materials Science* **37** (2014) 97.
- [7] L. Lu, X. Chen, X. Huang, K. Lu // *Science* **323** (2009) 607.
- [8] K. Lu, L. Lu, S. Suresh // *Science* **324** (2009) 349.
- [9] Y.M. Wang, F. Sansoz, T. LaGrange, R.T. Ott, J. Marian, T.W. Barbee Jr., A.V. Hamza // *Nature Materials* **12** (2013) 697.
- [10] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu // *Science* **304** (2004) 422.
- [11] T. Zhu, H. Gao // *Scripta Materialia* **66** (2012) 843.
- [12] Z. You, X. Li, L. Gui, Q. Lu, T. Zhu, H. Gao, L. Lu // *Acta Materialia* **61** (2013) 217.
- [13] Q. Huang, D. Yu, B. Xu, W. Hu, Y. Ma, Y. Wang, Z. Zhao, B. Wen, J. He, Z. Liu, Y. Tian // *Nature* **510** (2014) 250.
- [14] P. Gu, M. Dao, Y. Zhu // *Philosophical Magazine* **94** (2014) 1249.
- [15] H. Zhou, X. Li, S. Qu, W. Yang, H. Gao // *Nano Letters* **14** (2014) 5075.
- [16] N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *Reviews of Advanced Materials Science* **37** (2014) 29.
- [17] N.F. Morozov, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // *Doklady Physics* **60** (2015) 507.
- [18] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, N.V. Skiba // *Reviews of Advanced Materials Science* **41** (2015) 93.
- [19] X. Li, Y. Wei, L. Lu, K. Lu, H. Gao // *Nature* **464** (2010) 877
- [20] Z. You, X. Li, L. Gui, Q. Lu, T. Zhu, H. Gao and L. Lu // *Acta Materialia* **61** (2013) 217.
- [21] Y. Tian, B. Xu, D. Yu, Y. Ma, Y. Wang, Y. Jiang, W. Hu, C. Tang, Y. Gao, K. Luo, Z. Zhao, L.-M. Wang, B. Wen, J. He, Z. Liu // *Nature* **493** (2013) 385.
- [22] A.E. Romanov, V.I. Vladimirov, In: *Dislocations in Solids*, vol. 9, ed. by F.R.N. Nabarro (North-Holland, Amsterdam, 1992), p. 191.
- [23] A.E. Romanov, A.L. Kolesnikova // *Progress in Materials Science* **54** (2009) 740.
- [24] J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocations* (Wiley, New York, 1982).
- [25] R.A. Masumura, P.M. Hazzledine, C.S. Pande // *Acta Materialia* **46** (1998) 4527.

# МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ УГЛЕПЛАСТИКА С ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ

**В.А. Юдин, В.И. Ивлев\*, Н.Е. Фомин, А.Ф. Сигачев**

Мордовский гос. университет имени Н. П. Огарева, Большевистская 68, Саранск, 430005, Россия

\*e-mail: ivlevvi2010@mail.ru

**Аннотация.** В работе представлены результаты испытаний на растяжение образцов композитного материала на основе эпоксидной смолы с наполнением из углекани, в том числе при циклическом изменении напряжения вплоть до разрушения образца. Определялись предел прочности, условный модуль упругости, потери на гистерезис. Показано, что характер зависимости модуля от механического напряжения определяется матрицей, тогда как численные значения прочностных характеристик зависят в основном от наполнителя. Зависимость потерь на гистерезис при механическом циклировании композита от числа циклов качественно одинакова с аналогичной зависимостью для чистой смолы.

## 1. Введение

Композиционные материалы, состоящие из углеродных волокон и полимерной матрицы (углепластики) были получены более полувека назад и нашли чрезвычайно широкое применение. Их свойства изучались разными методами и с разных позиций [1–4], однако многообразие самих материалов, широта областей использования и сложность спектра их свойств по-прежнему вызывают активный интерес к ним со стороны исследователей. К сожалению, особенности преимущественной области использования углепластиков делали информацию о результатах этих исследований малодоступной. Однако изучение и анализ физических процессов в углепластиках представляет интерес не только чисто практический, но и в общенаучном плане, особенно в сопоставлении с композиционными материалами других видов и классов.

В производстве изделий различного назначения, от бытовых до сложных конструкционных, используются углепластики на основе эпоксидных смол. Активному применению этих смол способствует возможность их модификации в широких пределах за счет различных добавок. Во многих случаях изделия из углепластиков работают в условиях больших механических напряжений, в том числе при циклически меняющихся напряжениях. В связи с этим целью настоящей работы является исследование механических свойств углепластика с матрицей из эпоксидной смолы ЭД-20, одной из наиболее популярных в настоящее время.

## 2. Материалы и методика исследования

Для получения полимерного композиционного материала в качестве матрицы была использована эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА). В качестве наполнителя была выбрана углекань марки СТ-3К.

Смола с отвердителем в соотношении 10:1 замешивалась небольшими порциями, при комнатной температуре 20 °C в течении 20 минут. Затем брался заранее раскроенный материал УВ и укладывался в подготовленную форму. Смолу наносили

на ткань с помощью шприца порциями  $\sim 1,5$  мл на слой и прикатывали специальным валиком. Отвердевание образцов проходило в течение 24 часов при комнатной температуре. Получались образцы размером  $5*18*100$  мм с 18 слоями углекани.

Структуру образцов исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе Olimpus GX – 71 и сканирующей электронной микроскопии на растровом микроскопе Phenom Pro X.

Рентгеноструктурный анализ показал, что затвердевшая смола в композите является аморфной.

Методом ДСК на приборе DSC823e системы STAR<sup>e</sup> компании Mettler-Toledo определяли величину теплового эффекта при затвердевании полученного композита.

Исследование механических свойств образцов материала проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series [5]. Для крепления образца в разрывной машине использованы универсальные клиновидные захваты. Деформация образцов во всех экспериментах проводилась с постоянной скоростью 2 мм/мин. Удлинение определялось по ходу траверсы.

Управление процессом испытаний и обработка данных, получаемых на этой машине, производятся с помощью программного обеспечения TRAPEZIUM X [6]. Измерения проводились с постоянной скоростью нагружения активного захвата 6 мм/мин. Определяли модуль упругости при увеличении и уменьшении растягивающего усилия до разрушения образца, а также работу деформации и гистерезисные потери при механическом циклировании в разных диапазонах напряжений. В программе TRAPEZIUM X \*1 вычисляется фактически некоторый формальный модуль упругости, определяемый как тангенс угла наклона касательной к кривой деформации:  $d\sigma/d\varepsilon = E$ . В дальнейшем эту величину будем называть просто модулем.

### 3. Результаты испытаний и их обсуждение

На Рис. 1 показаны диаграммы напряжение – деформация, полученные при растяжении образцов композита и чистой смолы.

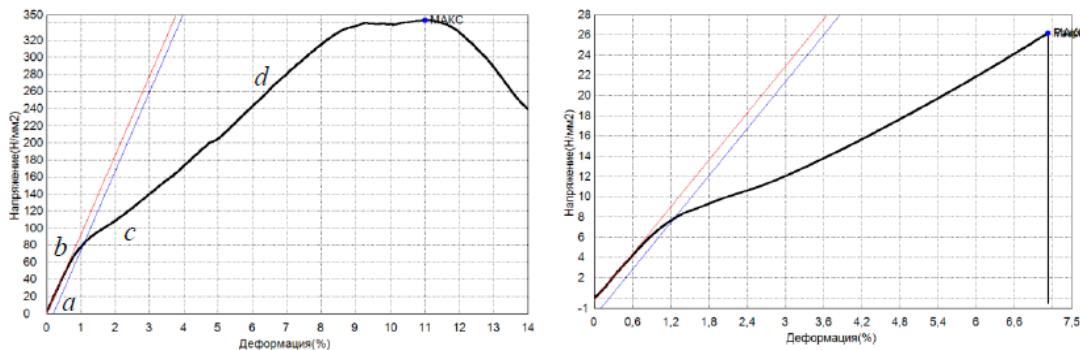
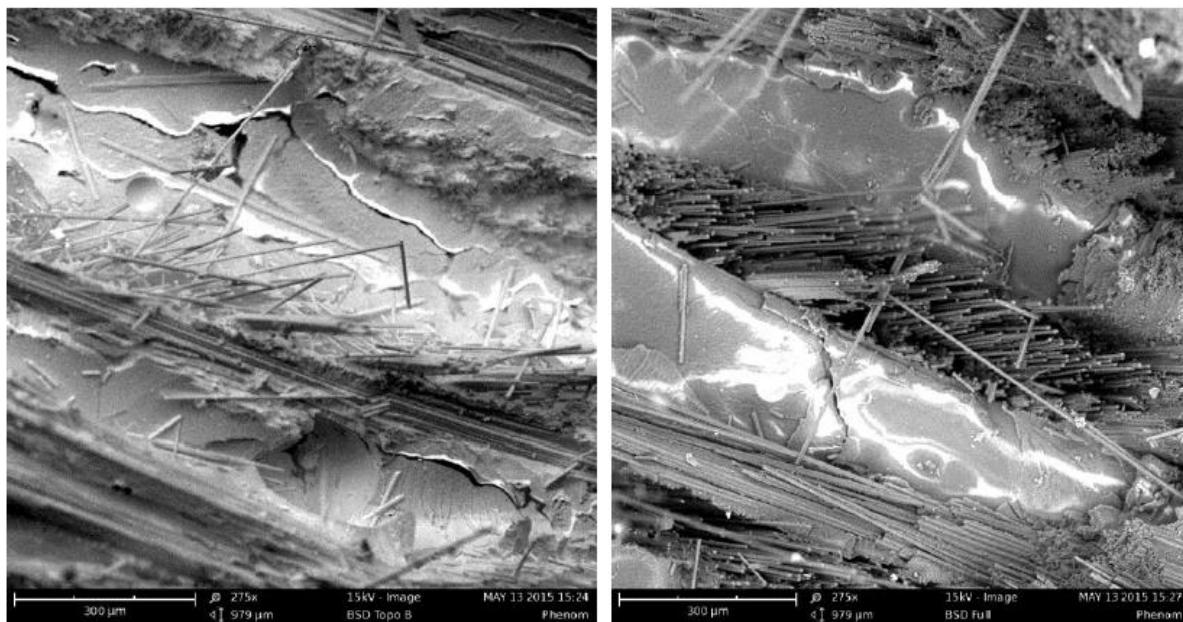


Рис. 1. Диаграммы напряжение – деформация при растяжении композита (слева) и смолы (справа).

Во-первых, естественным следствием введения углекани в смолу является повышение прочности практически на порядок. Во-вторых, если смола разрушается хрупко при достижении некоторого фиксированного значения механического напряжения (предел прочности), композит разрушается постепенно, так что величина предела прочности становится не вполне определенной.

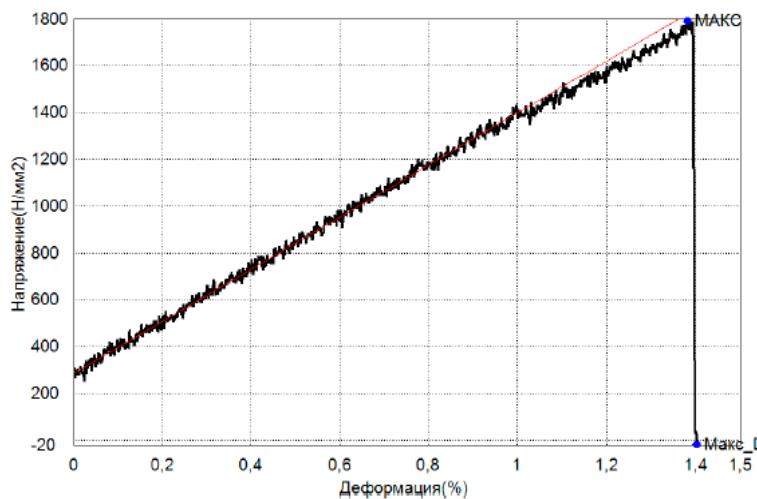
О характере разрушения композита можно судить по Рис. 2, на котором представлены фрактограммы места разрушения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. На фотографии видны разорванные нити углекани и трещины в смоле.



**Рис. 2.** Фрактограммы разрушения композита при испытании на растяжение.

Разрушение материала происходит как путем разрыва волокон, так и через образование продольных трещин в смоле и между волокнами.

В-третьих, нелинейный характер кривых говорит о том, что деформация образцов композита, как и деформация чистой смолы, не является чисто упругой. Испытания исходного углеволокна по аналогичной методике и в той же области механических напряжений показали, что зависимость между напряжением и деформацией для него имеет линейный характер практически вплоть до разрушения (Рис. 3), т. е. волокно деформируется упруго.



**Рис. 3.** Диаграмма растяжения углеволокна.

Из Рис. 1 видно, на кривой зависимости между напряжением и деформацией композита можно выделить несколько характерных участков. Практически прямолинейный участок *ab* (Рис. 1*a*) соответствует чисто упругой деформации, описываемой законом Гука. В т. *b* происходит резкое уменьшение наклона кривой, т. е. уменьшение модуля *E* (Рис. 4), что свидетельствует об изменении механизма деформации.

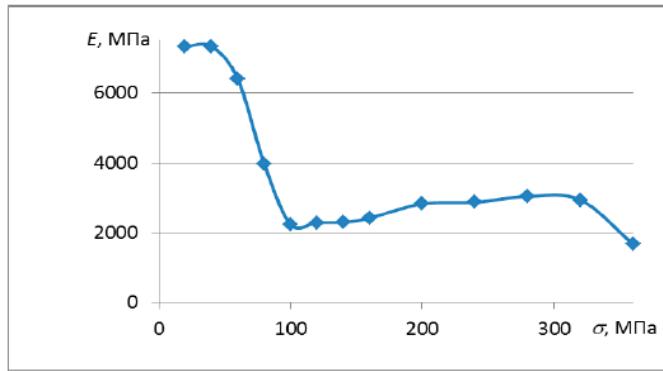


Рис. 4. Зависимость модуля от напряжения.

Соответствующее этой точке механическое напряжение играет роль «спускового механизма» – преодолевается некоторый потенциальный барьер и происходит достаточно быстрая перестройка структуры. Молекулы перестраиваются таким образом, что исчезают «стопоры», существовавшие в исходном материале, и не дававшие развиваться процессам, обусловливающим деформацию на следующем нелинейном участке  $bc$ . Возможно, что при действии механических напряжений на полимер сегменты его макромолекул приобретают определенную подвижность, следствием чего является ориентация макромолекул вдоль направления вытяжки [7].

На участке  $bc$  наклон зависимости  $b(\epsilon)$  увеличивается по мере растяжения, т. е. эффективный модуль  $E$  растет, что не характерно для простых веществ. Надо полагать, это связано с протекающими в полимерной матрице процессами перестройки ее внутримолекулярной структуры и последовательным выключением некоторых механизмов деформации. Непосредственно перед разрушением модуль снова уменьшается (Рис. 4). Скорее всего это обусловлено появлением дефектов типа микротрещин.

На Рис. 5 показана диаграмма деформации образца углепластика, полученная при циклическом изменении нагрузки (10 циклов нагружение – разгрузка). Максимальная нагрузка при циклировании выбиралась таким образом, чтобы не начинался процесс разрушения, поэтому на кривых нагрузления в этом случае отсутствует участок с уменьшением модуля, предшествующий разрушению образца.

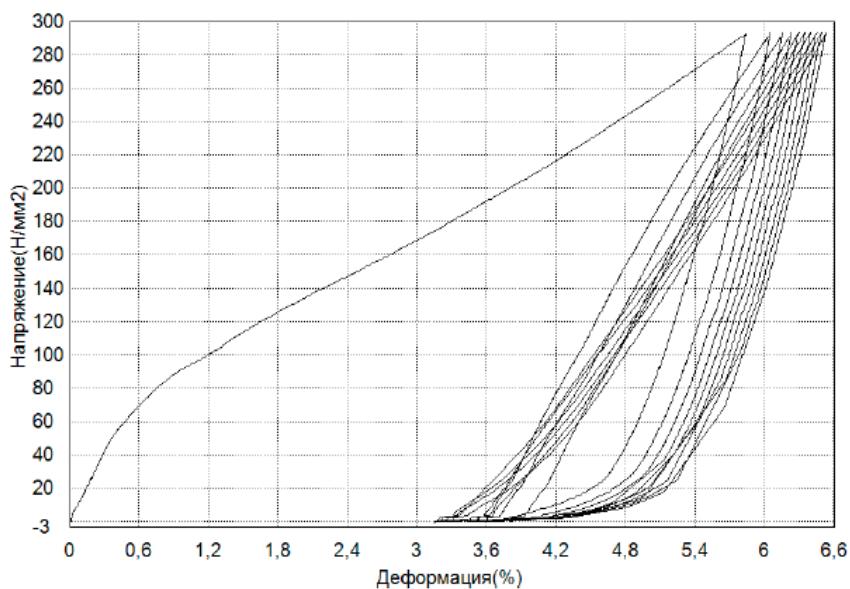


Рис. 5. Диаграмма напряжения деформации при циклическом испытании композита.

Отмеченные выше особенности кривой  $\sigma(\varepsilon)$  видны лишь при первом нагружении. В частности, начальный прямолинейный участок  $ab$  кривой нагружения с большими значениями модуля упругости присутствует только в первом цикле при увеличении нагрузки.

Зависимость модуля от величины напряжения  $E(\sigma)$  при циклировании представлена на Рис. 6. Обращают на себя внимание следующие особенности этих зависимостей.

Кривые нагружения во втором и последующих циклах имеют одинаковый характер, но существенно отличаются от кривой при первичном нагружении. Поэтому на Рис. 6 приведены данные только для первого нагружения и средние значения для последующих циклов. При повторных нагружениях эффективный модуль слабо зависит от напряжения, принимая максимальное значение при нагрузке, составляющей примерно половину от разрушающей нагрузки, далее снова уменьшается (кривая 2 на Рис. 6).

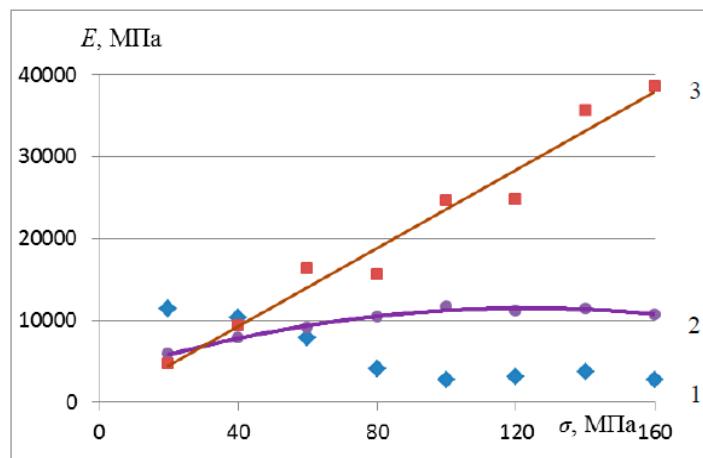


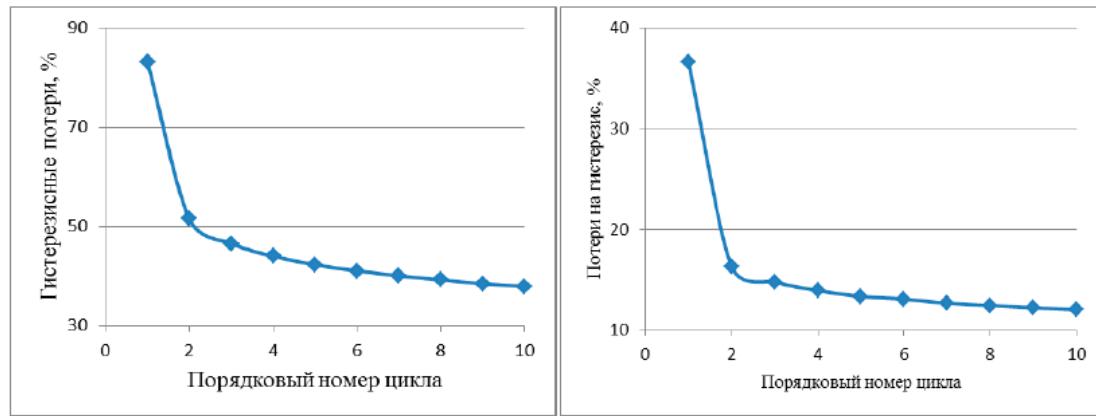
Рис. 6. Зависимость модуля от напряжения: 1 – первый цикл нагружения; 2 – среднее значения для последующих циклов нагружения; 3 – разгрузка образца.

Сплошные линии – полиномиальная аппроксимация экспериментальных данных.

Кривые разгрузки всех циклах практически одинаковы и, соответственно, модуль, определенный при уменьшении нагрузки, практически не зависит от числа циклов во всем диапазоне (Рис. 5). Поэтому на Рис. 6 приведены усредненные данные (кривая 3).

Значения эффективного модуля, полученные при уменьшении нагрузки (разгрузке), в любом цикле больше, чем при увеличении нагрузки. Следовательно, при нагружении всегда есть пластическая составляющая деформации. В то же время различие между этими значениями, найденное при малых нагрузках, невелико, тогда как при высоких нагрузках оно значительно (Рис. 6). Отсюда следует, что на начальных стадиях разгрузки в материале происходит значительная релаксация напряжений. При напряжениях, меньших примерно 20 МПа, становится превалирующей релаксацией деформации (нижний участок кривых разгрузки на Рис. 5).

Рисунок 7 демонстрирует изменение потерь на гистерезис с ростом числа циклов. Работа деформирования при первом нагружении и потери на гистерезис в первом цикле максимальны. Следовательно, уже при первом нагружении в образце происходят существенные необратимые изменения. Затем потери на гистерезис постепенно уменьшаются с увеличением числа циклов. Отсюда может быть сделан вывод о том, что в ходе пластической деформации в материале происходят процессы перестройки структуры, приводящие к снижению пластичности.



**Рис. 7.** Потери энергии на гистерезис при циклировании: слева – композит, справа – смола.

Характер изменения гистерезисных потерь с увеличением числа циклов в композите сопоставим с потерями в чистой смоле, но их величина в композите заметно больше (Рис. 7), что, естественно, связано с наличием межфазных границ и границ волокон ткани.

Хорошо известно, что такие свойства, как прочность и величина модуля упругости при испытании на растяжение определяются, в первую очередь, наполнителем. В работе [8] были приведены результаты проведенного нами исследования механических свойств (в том числе и при механическом циклировании) композитного материала на основе эпоксидной смолы с наполнением из стекловолокна. Качественное сходство результатов исследований углекомпозита с данными для стеклокомпозита, а также с соответствующими данными для твердой смолы [9], свидетельствует о том, что значительную роль в механизме деформации образцов композиционных материалов с волокнистыми наполнителями играют процессы в эпоксидной матрице. Преимущественное влияние смолы на некоторые механические свойства углекомпозитов (прочность при сдвиге, изгибе и поперечном растяжении, предельная деформация при поперечном растяжении и сжатии) отмечалось еще в сборнике [1].

В предыдущей нашей работе [10] было показано, что результаты исследования ползучести в твердой эпоксидной смоле могут быть интерпретированы в рамках модели логарифмической ползучести, разработанной для кристаллических твердых тел, и основанной на представлении о существовании «элементарного объема», который может подвергаться непрерывной деформации независимо от деформации соседнего элементарного объема [11]. Роль, которую играют в пластической деформации металлов дислокации, в полимерах могут играть боковые ветви полимерной молекулы, точнее, отсутствие какой-либо ветви на причитающемся ей месте. Тогда началу пластической деформации полимера (проявляющемуся в уменьшении эффективного модуля на послегуковском участке деформации) может соответствовать обрыв связей боковых ветвей молекулы с ее остовом, а последующее увеличение модуля может быть обусловлено торможением ветвей-«дислокаций» вблизи препятствий, например, узлов пространственной сетки.

В заключение отметим, что проведенное методом ДСК исследование показало, что величина теплового эффекта при затвердевании полученного композита оказалась практически равной соответствующей величине для чистой смолы (с учетом ее доли в композите). Этот факт можно интерпретировать в пользу отсутствия химического взаимодействия углеткани с эпоксидом.

#### 4. Выводы

1. Диаграммы напряжение – деформация образцов углекомпозита при испытании на растяжение качественно схожи с соответствующими диаграммами чистой смолы при существенном количественном расхождении. Следовательно, пластическая составляющая деформации обусловлена в основном матрицей (смолой), тогда как прочностные характеристики определяются наполнителем (тканью).

2. Потери на гистерезис при низкочастотном механическом циклировании углепластика, как и при циклировании чистой смолы, уменьшаются с увеличением числа циклов, что свидетельствует о протекании процессов перестройки структуры, приводящих к снижению пластичности.

3. При анализе процессов, происходящих в эпоксидной смоле и композиционных материалах на ее основе в ходе деформации, можно использовать (с определенными ограничениями) модели, разработанные для кристаллических материалов.

#### Литература

- [1] Углеродные волокна и углекомпозиты. Под ред. Э. Фитцер (Мир, Москва, 1988).
- [2] Б.И. Молchanov, М.М. Гудимов, *Свойства углепластиков и области их применения* (<http://viam.ru/public/files/1996/1996-202215.pdf>).
- [3] Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Под ред. А. А. Берлина (ЦОП «Профессия», СПб, 2011).
- [4] Модифицированные антифрикционные углепластики и их применение // *Вопросы материаловедения* **1(57)** (2009) 9-110.
- [5] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>
- [6] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
- [7] С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян, *Полимерные композиционные материалы* (Издательский Дом «Интеллект», Долгопрудный, 2010).
- [8] Н.Е. Фомин, В.И. Ивлев, В.А. Юдин, А.Ф. Сигачев // *Физика и химия обработки материалов* **2** (2015) 63.
- [9] Н.Е. Фомин, В.И. Ивлев, В.А. Юдин, А.Ф. Сигачев, В сб.: *Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов*. Материалы международной научно-технической конференции. Под ред. С.М. Вдовина (изд-во Мордовского ун-та, Саранск. 2013), с. 50.
- [10] Н.Е. Фомин, В.И. Ивлев, В.А. Юдин, А.Ф. Сигачев // *Materials Physics and Mechanics* **22** (2015) 78.
- [11] *Физическое металловедение*. Под ред. Р. Кана (Мир, Москва, 1968).

## MECHANICAL TESTING OF CFRP WITH EPOXY MATRIX

**V.A. Yudin, V.I. Ivlev\*, N.E. Fomin, A.F. Sigachyov**

Mordovia State University N.P. Ogareva, Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005, Russia

\*e-mail: ivlevvi2010@mail.ru

**Abstract.** The results of tensile test samples of composite material based on epoxy resin content of carbon fabric, including the cyclic change of stress until the destruction of the sample. Defines the limits of strength, the effective elastic modulus, hysteresis loss. It was shown that the dependence of the module against mechanical stresses determined by the matrix, whereas the numerical value of the strength characteristics mostly depend on the filler. Mechanical cycling leads to a stabilization of the deformation characteristics of the material.

### References

- [1] E. Pfitzer (Ed.), *Carbon fiber and uglekompozity* (Mir, Moscow, 1988). (In Russian).
- [2] B.I. Molchanov, M.M. Gudimov, *Properties of carbon plastics and their applications* (<http://viam.ru/public/files/1996/1996-202215.pdf>).
- [3] A.A. Berlin (Ed.), *Polymeric composites: structure, properties, technology* (CSC "Professiya", St. Petersburg, 2011). (In Russian).
- [4] The modified anti-friction carbon composites and their applications // *Problems of Materials Science* **1(57)** (2009) p. 9-110. (In Russian).
- [5] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>
- [6] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
- [7] S.L. Bazhenov, A.A. Berlin, A.A. Kulkov, V.G. Oshmyan, *Polymeric composites* (Publishing House "Intellekt", Dolgoprudny, 2010). (In Russian).
- [8] N.E. Fomin, V.I. Ivlev, V.A. Yudin, A.F. Sigachyov // *Physics and Chemistry of Materials Processing* **2** (2015) 63.
- [9] N.E. Fomin, V.I. Ivlev, V.A. Yudin, A.F. Sigachyov, In: *Developing effective aircraft, industrial equipment and building materials and study of their durability under the impact of various operational factors*. Proceedings of International Scientific and Engineering Conference, ed. by S.M. Vdovin (Publisher University of Mordovia, Saransk, 2013), p. S. 50. (In Russian).
- [10] N.E. Fomin, V.I. Ivlev, V.A. Yudin. A.F. Sigachyov // *Materials Physics and Mechanics* **22** (2015) 78.
- [11] R. Kahn (Ed.), *Physical Metallurgy Vol. 3.* (Mir, Moscow 1968). (In Russian).

## ПОЛЗУЧЕСТЬ ТВЕРДОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ

В.И. Ивлев\*, А.Ф. Сигачев, Н.Е. Фомин, В.А. Юдин

Мордовский гос. университет имени Н. П. Огарева, Большевистская, 68, Саранск, 430005, Россия

\*e-mail: ivlevvi2010@mail.ru

**Аннотация.** Проведены испытания на ползучесть отверженной полиэфирной смолы ПН-1 в зависимости от напряжения ( $2,6 \div 24$  МПа) и температуры ( $15 \div 45$  °C). Во всех случаях наблюдается зависимость деформации от времени, характерная для низкотемпературной (логарифмической) ползучести. Показано, что для интерпретации экспериментальных данных возможно использование модели, разработанной для кристаллических твердых тел. Проведена оценка размеров «элементарного объема», который может подвергаться непрерывной деформации независимо от деформации соседнего элементарного объема.

### 1. Введение

Полиэфирные смолы – универсальное семейство смол, на основе которых получают композиционные материалы, широко используемые в различных отраслях современной техники: строительстве, судо- и автомобилестроении, химической, радио- и электротехнической промышленности. Эти материалы обладают широким диапазоном технологических, физико-механических, теплофизических и физико-химических свойств.

Одна из наиболее известных марок полиэфирной смолы – ПН-1. Несмотря на то, что это первая серийная полиэфирная смола, освоенная отечественной промышленностью еще в пятидесятых годах 20 века, в наши дни она продолжает пользоваться неизменным спросом у потребителей, занимая первое место по объему потребления [1]. Основными причинами столь высокой популярности марки ПН-1 являются простота и удобство применения, хорошие эксплуатационные показатели и низкая стоимость.

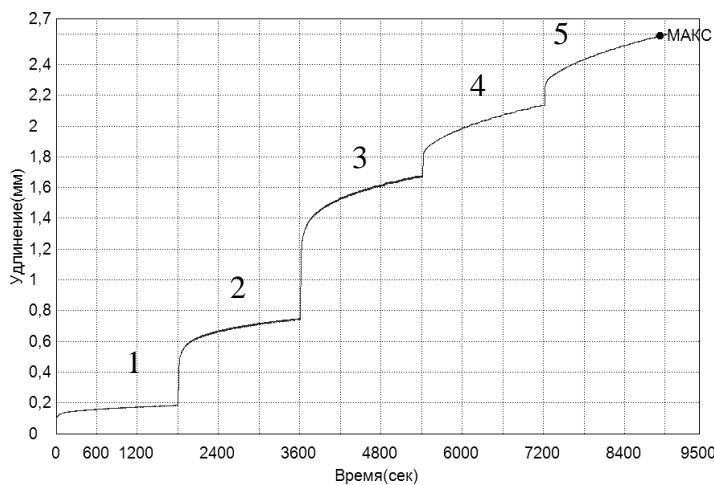
В ряде публикаций отмечается, что для смол, в том числе полиэфирных, характерна нестабильность свойств даже в пределах одного и того же состава и полученных по одной и той же технологии, что затрудняет управление получением материала с заданными свойствами. Одна из причин этого заключается в том, что несмотря на широкое применение данного материала, исследований физических процессов в нем, в частности при внешнем воздействии, явно недостаточно. В связи с этим в настоящей работе проведено экспериментальное исследование ползучести отверженной смолы ПН-1 в зависимости от механического напряжения и температуры.

### 2. Материалы и методика исследования

Материал: полиэфирная смола ПН-1 производства предприятия «Комбинат «Каменский» (ГОСТ 27952-88). Смола ПН-1 - это раствор ненасыщенного полиэфира на основе диэтиленгликоля, малеинового ангидрида и фталевого ангидрида в стироле. Для отверждения смолы были использованы отвердитель бутанокс М-60 и ускоритель

ОК (1,5 % активного Со). Отвреждение проводили при 20 и 50 °С. Временной интервал между получением образцов и их испытанием на разрыв и ползучесть составлял не менее недели.

Исследование механических свойств смолы ПН-1 проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series [2]. Использованы образцы прямоугольного сечения с размерами рабочей части (между захватами машины) 4\*10\*100 мм. Управление процессом испытаний и предварительная обработка данных, получаемых на этой машине, производится с помощью программного обеспечения TRAPEZIUM X \*1 [3].



**Рис. 1.** Ползучесть твердой смолы при ступенчатом нагружении  
нагрузка: 1 – 6,4; 2 – 9; 3 – 12; 4 – 18; 5 – 24 МПа).

Влияние напряжения на ползучесть смолы исследовали при комнатной температуре. Образец ступенчато нагружался от 2,6 до 24 МПа с постоянной скоростью и при каждой нагрузке записывалась кривая ползучести в течение получаса. Полученные в наших экспериментах кривые ползучести имеют вид, показанный на Рис. 1, т. е. наблюдается характерная для низких температур ползучесть с уменьшающейся с течением времени скоростью деформации.

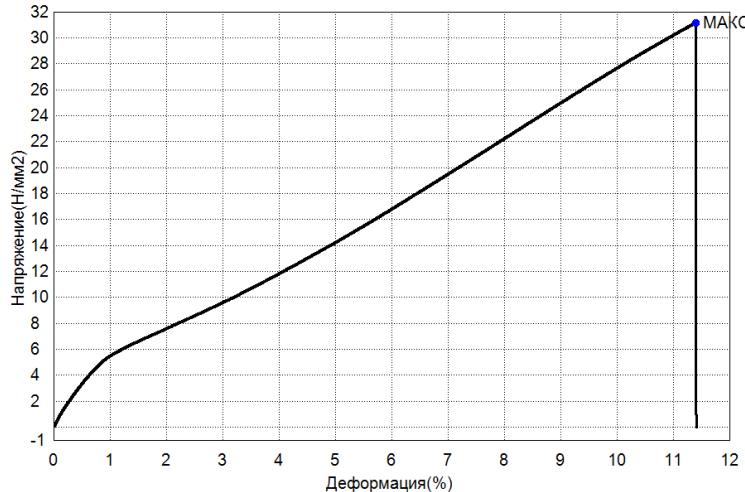
### 3. Результаты испытаний и их обсуждение

На Рис. 2 показана кривая растяжения (зависимость между деформацией  $\varepsilon$  и напряжением  $\sigma$ ) одного из образцов этого материала. Как видно, эта зависимость имеет достаточно сложный характер, на ней можно выделить несколько характерных участков. Первый участок  $ab$  – монотонное возрастание напряжения с увеличением деформации с постепенно уменьшающимся наклоном, т. е. уменьшением эффективного модуля  $E = d\sigma/d\varepsilon$  (Рис. 3). Минимальное значение эффективного модуля наблюдается при напряжении около 7 МПа. Далее кривая  $\sigma(\varepsilon)$  характеризуется постепенным ростом угла наклона касательной, т. е. ростом модуля  $E$ . Разрушению образца предшествует участок с уменьшением модуля  $E$  при увеличении деформации.

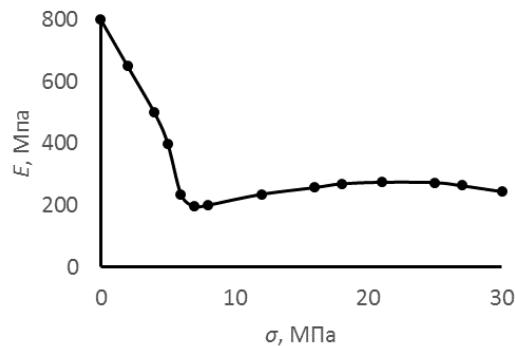
Нелинейный характер кривых на Рис. 2 и 3 свидетельствует о сложном характере процесса деформирования с неоднократным изменением механизмов деформации. Отметим, что при первичном нагружении на кривой растяжения практически нет линейного участка, соответствующего закону Гука. Деформация всего лишь в 0,5 % уже содержит пластическую составляющую. Следовательно, даже при очень малых деформациях в материале происходят процессы структурной перестройки.

Для описания и анализа ползучести в различных материалах, в том числе и полимерах, используются разные модели и получающиеся в них уравнения временной

зависимости степени деформации. Как правило, все они содержат какие-то константы, физический смысл которых не всегда ясен.



**Рис. 2.** Зависимость между относительной деформацией образца смолы ПН-1 и механическим напряжением.



**Рис. 3.** Зависимость эффективного модуля от механического напряжения.

Анализ экспериментальных данных показал, что зависимость деформации от времени для всех напряжений, может быть представлена прямой линией в координатах  $\varepsilon \sim a \ln(1 + vt)$ , (1)

где  $v$  – константа (Рис. 4). Обработка данных проводилась в программе Excel. Во всех случаях зависимость деформации  $\varepsilon$  от  $\ln(1 + vt)$  интерполировалась линейной функцией с критерием достоверности аппроксимации не ниже 0,99.

Такого рода зависимость является характерной для логарифмической ползучести, которая описывается соотношениями

$$\varepsilon = a \ln(1 + \alpha t), \quad (2)$$

где  $a$ ,  $\alpha$  – постоянные [4], или

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p + \varepsilon_0 \ln(1 + vt), \quad (3)$$

где  $\varepsilon_e$  – упругая деформация,  $\varepsilon_p$  – мгновенная пластическая деформация,  $\varepsilon_0$  и  $v$  – постоянные [5].

Теоретический вывод соотношения (3) для кристаллов основан на представлении о том, что материал можно разделить на элементарные объемы с характерным размером  $L$  [5]. Предполагается, что этот объем может подвергаться непрерывной

деформации независимо от деформации соседнего элементарного объема. Если деформация в данном элементарном объеме произошла, то напряжения в соседних элементарных объемах не могут уменьшить эту деформацию.

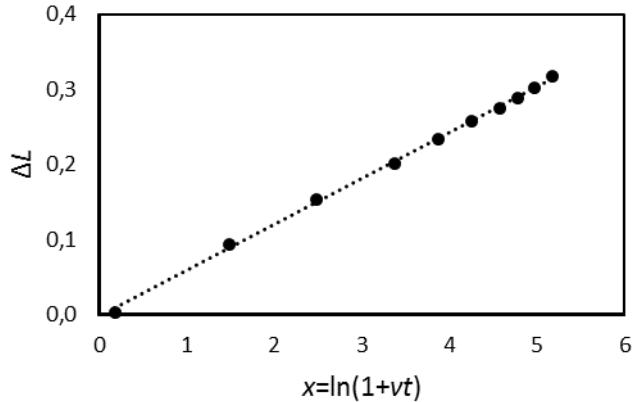


Рис. 4. Зависимость деформации от величины  $x = \ln(1 + vt)$  при  $\sigma = 12$  МПа.

В рамках дислокационной модели деформации были получены соотношения:

$$\varepsilon_0 = kT/hbL^2, \quad (4)$$

$$v \approx v'(hb^2L/kT)\exp(-U/kT), \quad (5)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $h \approx d\sigma/d\varepsilon$ ,  $\sigma$  – напряжение,  $b$  – вектор Бюргерса дислокации,  $v'$  – некоторая частота колебаний, сопоставляемая с частотой колебаний линии дислокации,  $U$  – сопоставляется с энергией, необходимой для преодоления сопротивления, обусловленного механизмами упрочнения, связанного с близкодействующими силами [5].

В принципе, нет противопоказаний к применению данной модели и к некристаллическим материалам, тем более, что, как известно, при низких температурах полимеры механически неотличимы от простых упругих твердых тел [6]. В частности, фигурирующий в рассматриваемой модели «элементарный объем» можно сопоставить со структоном – структурным элементом стеклообразного полимера, имеющим возможность перехода из одного состояния в другое независимо от соседних элементов [6].

В одном и том же образце полимера должен реально существовать набор структонов с разными характеристиками, в том числе с разными временами релаксации, что обуславливает невозможность описания релаксационных процессов одной простой экспоненциальной функцией или относительно простой моделью Кельвина - Фойгта.

Отношение  $b/L = \varepsilon'$  фактически равно относительной деформации сдвига в одном акте деформирования «элементарного» объема. В этом случае

$$\varepsilon_0 = kT/h\varepsilon'L^3. \quad (6)$$

Константы  $\varepsilon_0$  и  $v$  могут быть определены из экспериментальных данных. Тогда из (4) может быть найдено произведение  $\varepsilon'L^3$  – параметр, характеризующий элементарный акт деформации. Величина этого параметра уменьшается с увеличением нагрузки по закону, близкому к экспоненциальному (рис. 4). Полагая значение  $\varepsilon'$  близким к деформации ползучести ( $\approx 10^{-2} \div 10^{-3}$ ), получим величину «элементарного объема»  $L^3 \approx (10^{-25} \div 10^{-23}) \text{ м}^3$  или  $L \approx (3 \div 40) \cdot 10^{-8} \text{ м}$ , что соответствует длине примерно  $10 \div 100$  мономерных звеньев линейной полимерной молекулы. Отметим, что для эпоксидной смолы нами были получены аналогичные результаты [8]. Для сравнения: авторы [7]

приводят для числа звеньев, входящих в кинетический структурный элемент (сегмент) полиэтилена, значение в интервале от 20 до 30.

В застеклованном полимере сохраняются, как правило, различные формы локальной подвижности, связанные с движением боковых групп или малых фрагментов основных цепей [6, 7]. Можно полагать, что именно эти группы или фрагменты играют при ползучести ту же роль, что и дислокации в кристаллах.

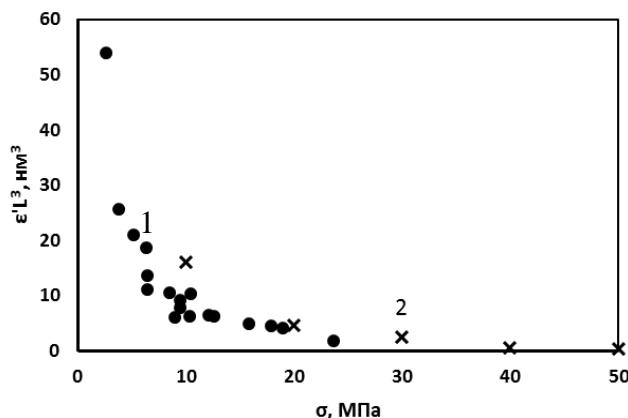


Рис. 5. Зависимость параметра  $\varepsilon'L^3$  от напряжения: 1 – полиэфир, 2 – эпоксид.

Температурная зависимость ползучести исследовалась в интервале температур  $15 \div 45^\circ\text{C}$  при постоянном напряжении 12 МПа. При более высоких температурах наблюдение ползучести было невозможным из-за быстрого разрушения образцов. Во всех температурных экспериментах зависимость степени деформации от времени также интерполируется линейной функцией в координатах  $\varepsilon \sim \ln(1 + vt)$  с критерием достоверности аппроксимации  $R^2$  не менее 0,99. Полученная в результате обработки экспериментальных данных зависимость параметра  $\varepsilon'L^3$  от температуры представлена на Рис. 5. Практически линейное уменьшение этого параметра свидетельствует об уменьшении «элементарного объема» с ростом температуры, что представляется вполне естественным.

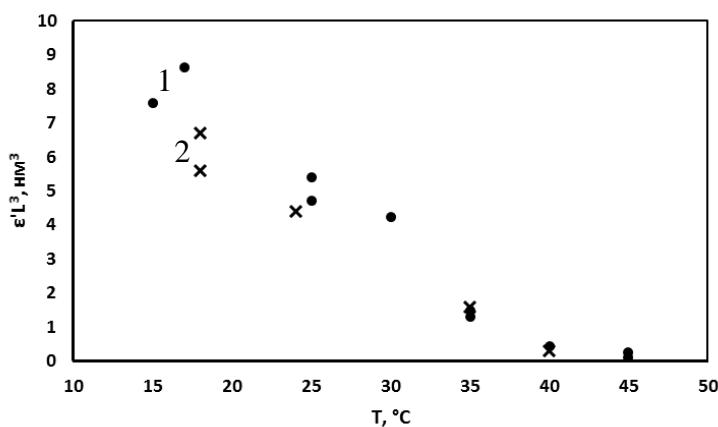


Рис. 6. Зависимость параметра  $\varepsilon'L^3$  от температуры: 1 – полиэфир, 2 – эпоксид.

Отметим, что уменьшение данного параметра при увеличении как механической нагрузки, так и температуры является проявлением термомеханической аналогии – увеличение механического напряжения приводит качественно к таким же результатам, что и повышение температуры.

По температурной зависимости фиксированной степени деформации была определена энергия активации ползучести. Она оказалась равной  $(100 \pm 20)$  кДж/моль.

В работе [9] (при исследовании сополимеров стирола с карбоновыми кислотами) получено значение энергии активации  $(110 \pm 20)$  кДж/моль для релаксационного процесса, сопоставляемого с перестройкой молекулярного окружения комплекса, необходимой для осуществления перехода протона по водородной связи. Фактически те же процессы в [10] названы  $\mu_H$ -процессами в полимерах, определяемыми как распад специфических физических узлов. Полученные нами близкие значения энергии активации позволяют предположить, что процессы ползучести в отверженной смоле также могут быть связаны с аналогичными перестройками ближнего молекулярного окружения. Большой разброс полученных в эксперименте значений энергии активации естественно отнести на счет большого разнообразия локальных конфигураций в ближнем окружении молекулярных комплексов (ближний беспорядок).

Ранее нами было проведено исследование ползучести отверженной эпоксидной смолы [8]. Результаты этого исследования были также представлены на Рис. 5 и 6. Как видно, данные для обеих смол очень близки. Отсюда можно сделать вывод о том, что структурные элементы, ответственные за ползучесть в обеих смолах, по меньшей мере схожи.

#### 4. Выводы

1. Зависимость деформации от времени при ползучести отверженной полиэфирной смолы ПН-1 в исследованных интервалах механических напряжений и температуры характерна для низкотемпературной (логарифмической) ползучести твердых тел.

2. Интерпретация полученных экспериментальных данных возможна с использованием модели, разработанной для кристаллических твердых тел, и основанной на представлении о существовании «элементарного объема», который может подвергаться непрерывной деформации независимо от деформации соседнего элементарного объема.

3. Характеристики ползучести полиэфирной смолы близки к таковым для эпоксидной смолы, что интерпретируется в пользу предположения о сходстве структурных элементов, ответственных за ползучесть в этих веществах.

#### Литература

- [1] <http://www.polyefirsmola.ru/pn-1.htm>
- [2] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>
- [3] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
- [4] Е.Г. Григорьев, Ю.А. Перлович, Г.И. Соловьев, А.Л. Удовский, В.Л. Якушин, В кн. *Физическое материаловедение: Учебник для вузов. Том 4. Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование.* Под общей ред. Б.А. Калина (МИФИ, Москва, 2008).
- [5] *Физическое металловедение*. Вып. 3. Под ред. Р. Кана (Мир, М. 1968).
- [6] Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель, *Физика полимеров* (Химия, Ленинград, 1990).
- [7] Г.М. Бартенев, Д.С. Сандитов, *Релаксационные процессы в стеклообразных системах* (Наука, Новосибирск, 1986).
- [8] Н.Е. Фомин, В.И. Ивлев, В.А. Юдин, А.Ф. Сигачев // *Materials Physics and Mechanics* **22** (2015) 78.
- [9] Г.В. Гусакова, А.Л. Смолянский // *Высокомолекулярные соединения A* **30(4)** (1988) 799.
- [10] Г.М. Бартенев, А.Г. Бартенева, *Релаксационные свойства полимеров* (Химия, Москва, 1992).

## CREEP OF SOLID EPOXY RESIN

V.I. Ivlev\*, A.F. Sigachyov, N.E. Fomin, V.A. Yudin

Mordovia State University N.P. Ogareva, Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005, Russia

\*e-mail: ivlevvi2010@mail.ru

**Abstract.** Were tested for creep of the cured polyester resin PN-1, depending on the mechanical stress ( $2,6 \div 24$  MPa) and temperature ( $15 \div 45$  °C). In all cases, the dependence of the strain on the time was characteristic of the low temperature (logarithmic) creep. It is shown that for the interpretation of experimental data is possible using the model developed for crystalline solids. The estimation of the size of "elementary volume", which can be subjected to continuous deformation regardless of the deformation of the neighboring elementary volume.

### References

- [1] <http://www.polyefirsmola.ru/pn-1.htm>
- [2] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>
- [3] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
- [4] E.G. Grigoriev, Y.A. Perlovich, G.I. Soloviev, A.L. Udovsky, V.L. Jakushin, In: *Physical materials: Textbook for Universities, Vol. 4. Physical basis of strength. Solid state physics. Computer simulation*. Ed. by B.A. Kalin (MEPI, Moscow, 2008). (In Russian).
- [5] *Physical Metallurgy. Vol. 3.* Ed. R. Kahn (Mir, Moscow, 1968). (In Russian).
- [6] G.M. Bartenev, S. J. Frankel, *Polymer physics* (Chemistry, Leningrad 1990). (In Russian).
- [7] G.M. Bartenev, D.S. Sanditov, *Relaxation processes in glassy systems* (Nauka, Novosibirsk, 1986).
- [8] N.E. Fomin, V.I. Ivlev, V.A. Yudin, A.F. Sigachyov // *Materials Physics and Mechanics* **22** (2015) 78.
- [9] G.V. Gusakova, A.L. Smolyanskii // *Macromolecular Compounds A* **30(4)** (1988) 799.
- [10] G.M. Bartenev, A.G. Barteneva, *Relaxation properties of polymers* (Chemistry, Moscow, 1992). (In Russian).

## DIFFUSION RADIUS OF TRIPLE JUNCTIONS OF TILT BOUNDARIES IN Ni

**G.M. Poletaev<sup>1\*</sup>, D.V. Novoselova<sup>1</sup>, I.V. Zorya<sup>2</sup>, M.D. Starostenkov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Altai State Technical University, Lenin Str. 46, Barnaul, 656038, Russia

<sup>2</sup>Siberian State Industrial University, Kirova Str. 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

\*e-mail: gmpoletaev@mail.ru

**Abstract.** In the present study it was evaluated the diffusion radius of triple junctions of <111> and <100> tilt boundaries in Ni, obtained by crystallization, depending on the content of free volume. It is shown that diffusion in the area of triple junctions containing excess free volume proceeds much more intense than in the case when the additional vacancies were not introduced in the calculation block. In the <100> boundaries and junctions formed by them during crystallization the free volume dissipated much more efficiently than in the junctions formed by the <111> boundaries. For this reason the diffusion radius of the triple junction of <100> boundaries at the introduction of 2 % conditional vacancies (about 3.5 Å) less than the radius of the junction of <111> boundaries (4-5 Å).

### 1. Introduction

The triple junction of grains is a linear defect, along which three variously oriented grains or three grain boundary surfaces are conjugated. According to numerous experimental data, the diffusion along the triple junction proceeds more intensively than along the grain boundaries [1, 2], and the triple junction is often characterized by relatively "loose" structure [3] (even with inclusion of the amorphous phase [4]) with a higher content of free volume compared with the grain boundaries forming the junction.

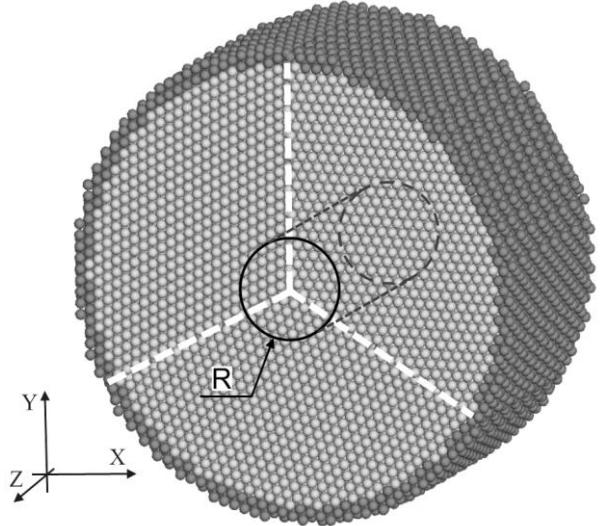
In [5] with the help of computer simulation we have analyzed various causes of the formation of free volume in the triple junctions and concluded that the excess free volume forms in the junctions mainly during crystallization process in the result of "locking" of the liquid phase density at a meeting of the three crystallization fronts and, as a consequence, of the concentration of excess free volume in the triple junction after solidification. Accumulation of Burgers vector at the grain boundary sliding and the formation of dislocation or disclination complex in the junction we seem secondary cause.

The present work is devoted to the study by the method of molecular dynamics of self-diffusion and determination of the diffusion radius, i.e. the effective radius of the diffusion channel, of triple junctions containing excess free volume of <111> and <100> tilt boundaries in Ni. Nickel is selected as the well-studied typical fcc metal. The radius of the triple junction can be determined by the distribution in space of a local property (the potential energy distribution, diffusion permeability etc.) that allocated defect area on a background of pure crystal. Earlier, in [6], we carried out a similar study of the effective radius of triple junctions by the distribution of potential energy. It was shown that in the <100> boundaries and junctions formed by them during crystallization the free volume dissipated much more efficiently than in the junctions formed by the <111> boundaries. For the same reason effective energy radius of the triple junction of <100> boundaries with the growth of

introduced free volume changes little: from 5 to 6 Å, when the radius of the junction of  $<111>$  boundaries at a content 2 % of conditional vacancies may reach 14 Å.

## 2. Description of the model

The simulation was held using the method of molecular dynamics. The triple junctions of tilt boundaries with misorientation axes  $<111>$  and  $<100>$  were considered. The triple junction was formed in a center of the computational block by means of conjugation of three grains misoriented relative to each other using the rotation around the axis parallel to the line of the triple junction. In this study, the angles between the boundaries in the junction were specified to be equal to 120°. After cutting the segments, the conjugation of the grains was performed, during which the atoms situating at a distance shorter than 0.5 Å from the neighboring atom were removed. The final stage was cutting the final cylinder-shaped computational block. The example of the computational block with 60 Å radius formed as a result of the above described procedures is depicted in Fig. 1. The periodic boundary conditions were specified at the cylinder ends (infinite repetition of the cylindrical computational block along axis Z was specified). The rigid conditions were specified at the side cylinder surface, and the atoms near the side surface were not allowed to move during the computer experiment (in Fig. 1, the rigidly fastened atoms are shown dark gray). In this paper we considered the triple junction of  $<111>$  tilt boundaries with misorientation angles between the three grains of 15°, 15°, 30° and  $<100>$  tilt boundaries with misorientation angles of 18°, 18°, 36°.



**Fig. 1.** Example of computational block with 60 Å radius containing the triple junction of  $<111>$  tilt boundaries with 15°, 15°, 30° misorientation angles. The atoms that are shown dark gray remained immobile during the computer experiment (the rigid boundary conditions). The periodic boundary conditions were specified at the cylinder ends. The grain boundaries are denoted by the bright dashed lines. The area of radius  $R$  to calculate the diffusion coefficient along the triple junction is allocated in the figure.

The interactions of nickel atoms with each other were described by the Cleri-Rosato potential [7]. The potential developed by Cleri and Rosato within the tight-binding model have proven themselves in the molecular dynamics simulation of metallic systems and have been more successful test in many parameters [7-10]. The time integration step in the molecular dynamics method was equal 5 fs. Temperature in the model was set by changing the velocity of atoms in accordance with the Maxwell-Boltzmann distribution.

The next stage of preparation of the computational block was its melting, the introduction of free volume and subsequent crystallization. The computational block is heated

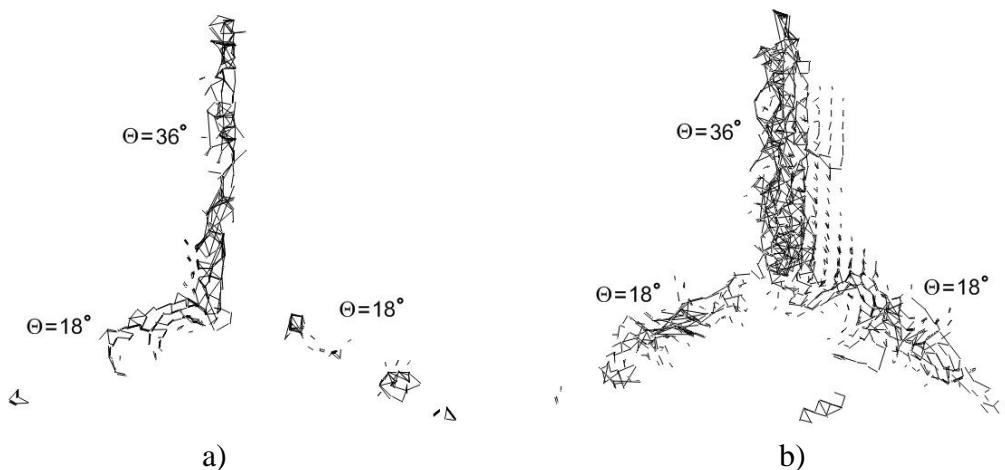
to a temperature well above the melting point (3000 K). After the simulated polycrystal became liquid, the thermostat was switched in the model and maintaining at a constant temperature below the melting temperature was conducted. Rigid boundaries (i.e. atoms rigidly fixed on the side surface of the cylindrical calculation block) simulated in this case crystallization fronts from three centers of crystallization (crystal clusters – fetuses of the solid phase). In [5] we showed that an important circumstance at the meeting of three crystallization fronts is the "locking" of the density in the area of the triple junction - the density of liquid phase remaining in the junction area, which has not yet crystallized, is lower than the density of the crystal phase. This lack of atoms to form an "ideal" triple junction leads to the appearance of excess free volume which is concentrated at the crystallization process preferably in the triple junction.

The free volume formed in the junction was calculated. It was shown that the concentration of conditional vacancies (i.e. the proportion of missing atoms compared with equilibrium triple junctions) can reach 2 % in the junction area. The junctions obtained as a result of crystallization of calculation blocks containing different amounts of conditional vacancies, from 0 % to 2 % (600 conditional vacancies per 30000 atoms), were considered in the present work.

The computational blocks obtained by above-described method were the starting in computer experiments on modeling of self-diffusion in area of the triple junctions.

### 3. Results and discussion

Figures 2 and 3 show the pictures of atomic displacements in the projection on XY plane (perpendicular to the junction line) in the area of junction of  $<100>$   $18^\circ/18^\circ/36^\circ$  (Fig. 2) and  $<111>$   $15^\circ/15^\circ/30^\circ$  (Fig. 3) tilt boundaries during the computer simulation for 150 ps at temperature of 1500 K in cases when the vacancies were not introduced into the computational block (Fig. 2a and 3a) and when it was introduced 2 % of conditional vacancies (Fig. 2b and 3b).



**Fig. 2.** Atomic displacements in projection on XY plane (depicted by segments) near the triple junction of  $<100>$  tilt boundaries with  $18^\circ$ ,  $18^\circ$ ,  $36^\circ$  misorientation angles during computer simulation for 150 ps at temperature of 1500 K: a) the vacancies were not introduced into the starting computational block; b) 2 % of conditional vacancies was introduced. Displacements less than 0.7 Å are not shown.

In cases when additional free volume was not introduced (Fig. 2a and 3a) the diffusion displacements of atoms in spite of the high temperature occurred in relatively narrow channels along the grain boundaries having (according to the received pictures) visual diffusion width of the order 5 Å. This is in accordance with the conventional width of grain

boundaries [11, 12]. For  $<100> 18^\circ$  (Fig. 2a) and  $<111> 15^\circ$  (Fig. 3a) tilt boundaries it can clearly be seen "pipe" diffusion (diffusion along grain boundary dislocations) typical for low-angle tilt boundaries [13], which has significantly lower intensity than along the high-angle boundaries:  $<100> 36^\circ$  and  $<111> 30^\circ$ .



**Fig. 3.** Atomic displacements in projection on XY plane (depicted by segments) near the triple junction of  $<111>$  tilt boundaries with  $15^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  misorientation angles during computer simulation for 150 ps at temperature of 1500 K: a) the vacancies were not introduced into the starting computational block; b) 2 % of conditional vacancies was introduced. Displacements less than 0.7 Å are not shown.

It can be seen on the above pictures of atomic displacements that in the triple junctions containing excess free volume the diffusion is considerably more intense than in the case when additional vacancies are not introduced into the computational block. The radius of the triple junction, as can be seen from Fig. 2 and 3, is the conventional concept – free volume is not concentrated locally in the center of the junction, but also distributed in the grain boundaries adjacent to the junction.

In addition to the displacements of atoms along the grain boundaries and triple junctions there are displacements in the grains in Fig. 2b and 3b. This is due to the fact that some amount of vacancies formed in the grains during crystallization.

To study the diffusion radius of triple junctions the self-diffusion coefficient values along the junctions were obtained depending on the radius of the calculation area  $R$  (Fig. 1). For triple junctions, taking into account the fact that the diffusion flux occurred along the axis of the cylindrical computational block, evaluation was performed by the coefficient of self-diffusion along the axis Z:

$$D_z = \frac{1}{2Nt} \sum_{i=1}^N (z_{0i} - z_i)^2.$$

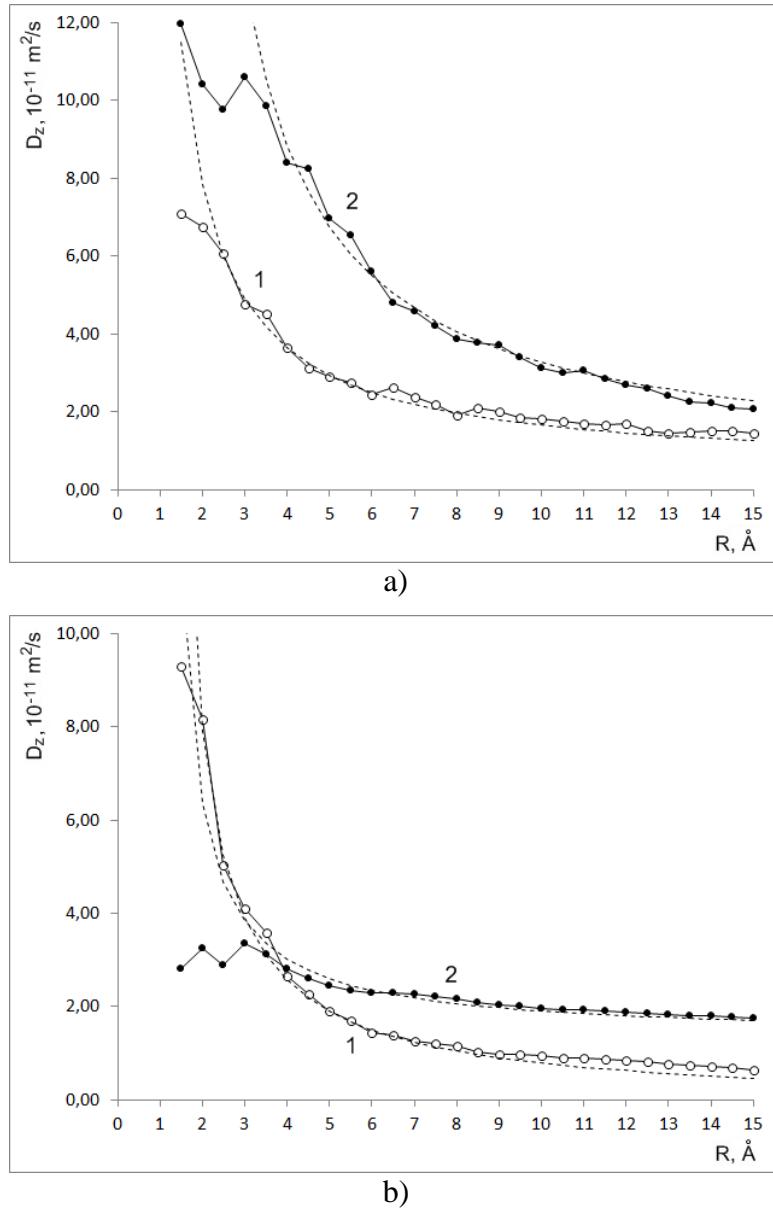
Here  $z_{0i}$  and  $z_i$  – starting and ending Z axis coordinates of the  $i$ -th atom;  $N$  – number of atoms in the calculation area;  $t$  - time of the computer experiment.

Calculation area at determining of the coefficient of diffusion along the triple junction had the shape of a cylinder of radius  $R$  and length of the computational block (Fig. 1). In the computer program, it was possible to combine the center of the calculation area (the axis of cylinder) with a line of the triple junction based on the obtained in the simulation picture of atomic displacements.

Figure 4 shows the dependences of self-diffusion coefficient  $D_z$  along the considered triple junctions on radius  $R$  of the calculation area at temperature of 1500 K. Obtained

dependences  $D_z(R)$  have common features. Firstly, in all cases the self-diffusion coefficient increases with decreasing of radius  $R$ . This indicates that the diffusion flux is concentrated in a relatively narrow area located along the junction line. At that, the higher values the diffusion coefficient  $D_z$  reaches with decreasing of radius  $R$ , the narrower is the diffusion channel.

With the introduction of 2 % of vacancies before the crystallization, as can be seen on the pictures of the atomic displacements above, the triple junction area more blurred and the junction has a larger radius. The diffusion coefficient along the junction of  $<111>$  tilt boundaries takes smaller values in the area of the junction which is due to the relatively more "blurriness" of the junction.



**Fig. 4.** Dependences of the self-diffusion coefficient along triple junctions of  $<100>$  18°/18°/36° (a) and  $<111>$  15°/15°/30° (b) tilt boundaries on radius  $R$  of the calculation area at temperature of 1500 K. 1 – additional vacancies were not introduced; 2 – 2% of conditional vacancies were introduced. Dashed line - approximation of  $c_1/(R+c_2)+c_3$  type.

Second, the values of the diffusion coefficient along the triple junctions containing excess free volume (dependences 2 in Fig. 4) in all cases were higher than the values obtained

in the case when additional vacancies were not introduced except values obtained at small radiuses of calculation area for the junctions of  $<111>$  boundaries. This is explained, as already mentioned above, the relatively more "blurriness" of the junction of  $<111>$  boundaries and diffusion channel.

The diffusion channel has no clear border, so to determine the size of it the obtained curves were complemented by theoretical curves at an assumption that the entire diffusion occurs only along the infinitely narrow grain boundaries and triple junction. In this case, the discrepancy of curves – the approximation and obtained in the model – will provide an opportunity to evaluate the effective radius of the triple junctions.

As an approximation curves the curves of  $c_1/(R+c_2)+c_3$  form were used, where  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  – constants. According to the search method of the diffusion radius of the triple junction, described in [10], the dependence  $D_z(R)$  should theoretically take the form of  $c_4/R$  or  $c_5/R^2$ , where  $c_4$  and  $c_5$  – some constants. The first dependence is obtained if triple junction represented as a simple connection of grain boundaries without any structural features, the second – if the triple junction has a substantially higher diffusive permeability compared with the grain boundaries. In our case neither the first nor the second formulas do not correctly described the main part of the received dependences. Therefore the form of approximation curves was little changed:  $c_1/(R+c_2)+c_3$ , where constants  $c_2$  and  $c_3$  were relatively small values. Such curves are well described the received in the computer model results. With the help of these curves is also easily can be identified the discrepancy model and theoretical results to determine the effective radius of triple junctions.

According to the dependences shown in Fig. 4 the diffusion radius of the considered junctions of  $<100>$  and  $<111>$  tilt boundaries did not contain specially introduced free volume is relatively small and equal 2-2,5 Å. This radius, however, corresponds to half of width of grain boundaries, which once again confirms the conclusions drawn in respect of such junctions, that they do not stand out against the background of their constituent grain boundaries [10]. The junctions obtained at introduction of 2% additional vacancies have a higher diffusion radius: the junctions of  $<100>$  boundaries – about 3.5 Å, the junctions of  $<111>$  boundaries – 4-5 Å. It should be noted that these results do not depend on the temperature at which the dependences  $D_z(R)$  were received.

#### 4. Conclusion

In the present study it was evaluated the diffusion radius of triple junctions of  $<111>$  and  $<100>$  tilt boundaries in Ni, obtained by crystallization, depending on the content of free volume. It is shown that diffusion in the area of triple junctions containing excess free volume proceeds much more intense than in the case when the additional vacancies were not introduced in the calculation block.

In the  $<100>$  boundaries and junctions formed by them during crystallization the free volume dissipated much more efficiently than in the junctions formed by the  $<111>$  boundaries. For this reason the diffusion radius of the triple junction of  $<100>$  boundaries at the introduction of 2 % conditional vacancies (about 3.5 Å) less than the radius of the junction of  $<111>$  boundaries (4-5 Å). In comparison with the obtained earlier in [6] energy radiuses the diffusion radiuses are substantially less: for junctions of  $<100>$  tilt boundaries approximately two times, for junctions of  $<111>$  boundaries approximately three times. The intensity of diffusion in a triple junction as a rule unevenly distributed and is higher in center of the channel.

#### Acknowledgment

*The reported study was partially supported by RFBR, research projects No. 16-48-190182-r\_a.*

**References**

- [1] G. Palumbo, K.T. Aust // *Scripta Metallurgica et Materialia* **24** (1990) 1771.
- [2] S.G. Protasova, V.G. Sursaeva, L.S. Shvindlerman // *Physics of the Solid State* **45** (2003) 1471.
- [3] A.I. Gusev // *Physics-Uspekhi* **41** (1998) 49.
- [4] P. Rodriguez, D. Sundararaman, R. Divakar, V.S. Raghunathan // *Chemistry for Sustainable Development* **8** (2000) 69.
- [5] G.M. Poletaev, D.V. Novoselova, V.M. Kaygorodova // *Solid State Phenomena* **249** (2016) 3.
- [6] G.M. Poletaev, D.V. Novoselova, V.M. Kaygorodova, I.V. Zorya, M.D. Starostenkov // *Fundamental'nye problemy sovremennoego materialovedeniya* **13** (2016) 238. (In Russian).
- [7] F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B* **48** (1993) 22.
- [8] G.M. Poletaev, M.D. Starostenkov // *Technical Physics Letters* **29** (2003) 454.
- [9] M. Starostenkov, G. Poletaev, R. Rakitin, D. Sinyaev // *Materials Science Forum* **567-568** (2008) 161.
- [10] G.M. Poletaev, D.V. Dmitrienko, V.V. Diabdenkov, V.R. Mikrukov, M.D. Starostenkov // *Physics of the Solid State* **55** (2013) 1920.
- [11] L.N. Larikov, V.I. Isaychev, *Diffusion in metals and alloys* (Naukova dumka, Kiev, 1987).
- [12] T. Frolov, Y. Mishin // *Physical Review B* **79** (2009) 174110.
- [13] H. Gleiter, B. Chalmers, *High-angle grain boundaries* (Pergamon Press, New York, 1972).

## СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА «ГАМ-МЕТАЛЛ-ГРАФЕН»

**В.Г. Конаков<sup>1,2,3\*</sup>, И.Ю. Арчаков<sup>1,3,4</sup>, Е.Н. Соловьева<sup>3</sup>, С.Н. Голубев<sup>3</sup>, А.В. Орлов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, 195251, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия

<sup>3</sup> Научно-технический центр «Стекло и керамика», 199004, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, 199178, Россия

\*e-mail: glasscer@yandex.ru

**Аннотация.** В настоящей работе с помощью методов порошковой металлургии впервые синтезирован нанокомпозит «гам-металл-графен» с матрицей из гам-металла (сплава Ti-Nb-Ta-Zr-O), содержащей нановключения графена. Создана новая методика синтеза образцов «гам-металл» и «гам-металл-графен». В случае синтеза образцов «гам-металл-графен», дополнительной стадией процесса является микромеханическое расщепление терморасширенного графена (ТРГ), обеспечивающее конверсию ТРГ в графен. По результатам исследования методом рентгеноструктурного анализа показано, что фазовый состав образцов «гам-металл» и матрицы нанокомпозита «гам-металл-графен» соответствует результатам, приводимым в литературе для гам-металлов.

### 1. Введение

Гам-металлы (особые титановые сплавы с уникальными механическими свойствами) составляют новый класс материалов, что обусловлено сочетанием высокой упругости материалов с их высокой прочностью и хорошей пластичностью [1-5]. Как правило, такие сплавы синтезируются на основе тройной титан-ниобий-танталовой (Ti-Nb-Ta) системы, содержащей также добавки циркония (Zr) и ванадия (V). Как отмечалось в работе [5], сочетание высоких механических характеристик гам-металлов и их химический состав делают такие металлы перспективными материалами для имплантов в стоматологии, челюстно-лицевой хирургии и ортопедии. Так, низкие значения модуля Юнга гам-металлов (около 50 ГПа) значительно более близки к таковым для костной ткани, чем значения, типичные для современных металлических материалов, применяемых для изготовления имплантов. Существенная упругость, свойственная гам-металлам и обусловленная наличием обратимого мартенситного превращения  $\beta \leftrightarrow \alpha''$  также приближает свойства изготовленных из них имплантов к свойствам костной ткани. Немаловажно и то обстоятельство, что металлы, используемые при синтезе сплавов с памятью формы (Ti, Nb, Ta, Zr, V), являются биосовместимыми.

Отметим, что традиционные подходы к синтезу гам-металлов, позволяющие в полной мере использовать вышеуказанные механические свойства материалов, включают в себя в качестве финальных этапов различные виды термомеханической обработки: ковки или холодной прокатки с пост-деформационным отжигом (ПДО), обеспечивающей требуемую структуру материала и размеры ее элементов. При этом, согласно [1-4], синтезировались гам-металлы с различными химическими составами,

например, Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O, Ti-12Ta-9Nb-3V-6Zr-O, Ti-20Nb-3.5Ta-3.4Zr-1.2O (мол.%). (Последний состав был выбран в качестве основного в настоящей работе.) Следует обратить внимание, что финальная обработка гам-металлов с ПДО приводит к вхождению в состав материала некоторого количества кислорода (до 2.5-3 мол.%), при этом кристаллическая структура данных материалов продолжает оставаться объемноцентрированной кубической.

В последние годы особое внимание уделяется модификации/улучшению механических свойств металлических материалов посредством внедрения в них графеновых нановключений и создания таким образом нанокомпозитов «металл-графен» [6-15]. В данном контексте, с учетом уникальных свойств гам-металлов, особый интерес представляет создание нанокомпозитов «гам-металл-графен». Основная цель настоящей работы – получение (впервые в науке о металломатричных композитах) нанокомпозита «гам-металл-графен». Для достижения указанной цели нами были разработаны методики синтеза гам-металла и композита «гам-металл-графен» с использованием модифицированных методик порошковой металлургии, что позволило упростить процедуру синтеза, исключив из него трудоемкие финальные операции ковки или холодной прокатки с ПДО.

## 2. Методика синтеза

В качестве исходных материалов для синтеза образцов «гам-металла» (образца сравнения) и образца «гам-металл-графен» использовались порошки металлов производства компании НПО «Русредмет»: титан (марки ПТОМ-1, содержание  $Ti \geq 99,3$  вес.%, характерный размер частиц  $\leq 45$  мкм), ниobia (марки НбП-2б, содержание  $Nb \geq 99,6$  вес.%, характерный размер частиц 40-65 мкм), tantalа (марки ТаПМ, содержание  $Ta \geq 98,6$  вес.%, характерный размер частиц  $\leq 5$  мкм) и циркония (марки ПЦрК-1, содержание  $Zr \geq 99,6$  вес.%, характерный размер частиц  $\leq 10$  мкм).

В качестве графеновой составляющей использовали терморасширенный графит (ТРГ, марка ADT501, поставка компании ТД "Джей Эл Эс Кемикал") с насыпной плотностью  $0.6 \pm 0.05$  г/см<sup>3</sup>, относительной плотностью 2.2—2.3 г/см<sup>3</sup>, содержание воды менее 0,5 % и содержанием серы менее 300 ppm. Как было показано в работе [16] и предыдущей работе авторов [17], микромеханическое расщепление терморасширенного графита путем помола с механоактивацией в планетарной мельнице обеспечивает достаточно высокий уровень конверсии ТРГ в графен, являясь, тем самым, достаточно надежным и эффективным способом введения графена в матрицу металлических композитов.

Следует отметить, что используемые в качестве исходных материалов порошки металлов обладают высокой реакционной способностью (в первую очередь, склонностью к окислению), в связи с чем к процессу синтеза предъявлялись особые требования по предотвращению контакта порошков металла с атмосферным воздухом. В связи с этим, все операции с порошками проводились в боксе с контролируемой атмосферой (бокс из оргстекла, заполненный азотом марки «ОСЧ», предварительно дополнительно осуженным жидким азотом). Отметим, что на протяжении всего процесса работы с материалами, в боксе поддерживалось небольшое избыточное давление для предотвращения попадания воздуха в бокс.

На первом этапе работы взвешивали и предварительно перемешивали основные компоненты синтезируемых образцов – порошки Ti и Nb, приготовленная в требуемых пропорциях смесь помещалась в пластиковую тару и тщательно перемешивалась вручную. Затем производилось взвешивание требуемого количества добавок (Ta и Zr), данные порошки добавляли к титан-ниобиевой смеси, после чего повторно перемешивали итоговую смесь вручную.

Следующим этапом синтеза являлось окончательное смешение порошков путем помола с механической активацией. Для этого в том же боксе осуществляли загрузку смеси порошков в агатовый стакан планетарной мельницы, в который также помещали агатовые мелющие тела. После этого стакан закрывали штатной крышкой и помещали в герметично закрываемый пластиковый контейнер для переноски на мельницу.

Смешение с механоактивацией осуществлялось с использованием планетарной мельницы Pulverizette 6, которая в данном случае также была помещена в объем с избыточным давлением азота марки «ОСЧ». Отметим, что до начала работы сама мельница и ее бокс были продуты осущенным азотом. Продолжительность процесса окончательного смешения с механоактивацией составляла 30 минут при скорости вращения 150 об./мин.

Вышеописанная процедура подготовки и смешения порошков применялась при изготовлении образцов «гам-металла», синтез образцов «гам-металл-графен» имел некоторые отличия. Так, на первом этапе работы приготавливалась смесь порошка титана с ТРГ. Для этого в боксе с инертной атмосферой (азот марки «ОСЧ») к предварительно взвешенному количеству порошка титана добавляли ТРГ в количестве 0,1 вес.% от рассчитанного веса конечной смеси порошков (Ti, Nb, Ta, Zr). Смесь порошка титана и ТРГ предварительно перемешивалась, после чего, по процедуре описанной выше, загружалась в агатовый стакан планетарной мельницы и перемещалась в мельницу Pulverizette 6 для предварительного помола с механоактивацией. В данном случае помол осуществляли в течение 480 минут со скоростью вращения 400 об./мин. Как показано в работе [17], данный режим помола обеспечивает достаточно высокую (в большинстве случаев – практически полную) конверсию терморасширенного графита в графен. Таким образом, в отличие от вышеописанной процедуры синтеза образцов «гам-металл», первым этапом изготовления образцов «гам-металл-графен» была подготовка основы образца (порошка титана) с равномерно распределенной в нем графеновой добавкой.

По окончании помола агатовый стакан планетарной мельницы помещался в герметичный пластиковый контейнер и переносился в бокс с контролируемой атмосферой для приготовления конечной смеси порошков. Для этого титан-графеновую смесь помещали в пластиковый сосуд и добавляли требуемые количества порошков Nb, Ta и Zr, проводили предварительное перемешивание итоговой смеси вручную, после чего загружали итоговую смесь в стакан планетарной мельницы. Окончательное смешение порошков для образцов «гам-металл-графен» проводилось в режиме, аналогичном режиму для образцов «гам-металла»: 30 минут при скорости вращения 150 об./мин.

Окончательным этапом работы с порошковыми смесями являлась загрузка смесей в пресс-форму, для чего агатовые стаканы планетарной мельницы перемещали в бокс с контролируемой атмосферой и загружали в пресс-формы двух типов, обеспечивающих итоговый размер образцов с диаметром 10 мм при высоте 10 мм (образцы для отработки режима отжига, вес образца ~ 4 г) и с диаметром 30 мм при высоте 15 мм (образцы для исследований, вес образца ~ 50 г). По мере загрузки порошки в пресс-формах уплотнялись вручную, по окончании загрузки и предварительного уплотнения, пресс-формы в герметичных контейнерах переносили на пресс, где и проводили прессование в течение 15 минут при давлении прессования 5 т/см<sup>2</sup>; прессование осуществлялось в струе особо чистого азота, по окончании прессования заготовки (отпрессованные смеси порошков) переносили в вакуумную печь.

Для отработки режима отжига образцов использовали заготовки диаметром 10 мм и высотой 10 мм, которые помещали в алундовые тигли. Объем печи откачивался до остаточного давления менее 0,003 атм., тестировались следующие режимы отжига:

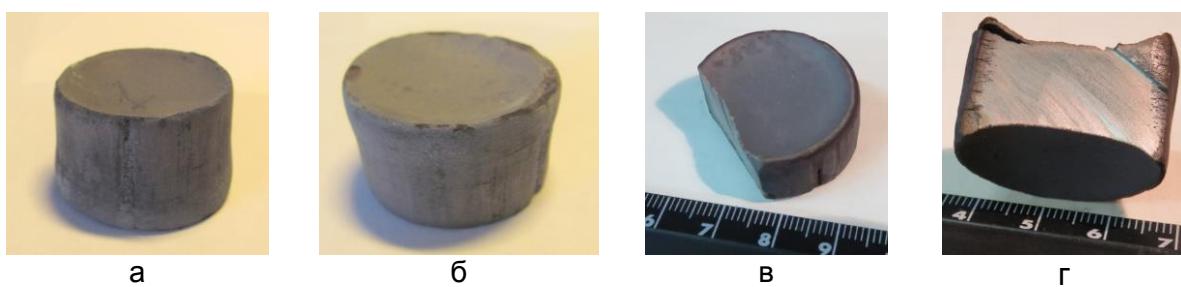
(1) температура печи повышалась со скоростью 10 °С/мин, по достижении температуры в 1300 °С подъем температуры прекращали и выдерживали образец при данной температуре в течение 30 минут. По окончании выдержки образец охлаждали вместе с печью при постоянной откачке.

(2) температурный режим разогрева и охлаждения был аналогичен режиму (1), однако, выдержка при температуре 1300 °С проводилась в течение 1 часа.

Как показали исследования фазового состава полученных образцов методом рентгеноструктурного анализа (XRD, приведены ниже в разделе 3 «Экспериментальные исследования структуры»), полученные образцы содержали значительное количество оксидной фазы, содержание кислорода в образцах превышало предельную величину в 1,5 % ат.-% O. В связи с этим была предпринята попытка устранения возможности контакта заготовок с остаточным кислородом в процессе обжига в вакуумной печи, для чего применяли следующий режим обжига:

(3) заготовки, помещенные, как и ранее, в алюндовый тигель, засыпали сверху порошком карбида кремния (SiC, марка ОСЧ), данный слой уплотнялся вручную, толщина уплотненного слоя карбида кремния составляла 10-15 мм. На поверхность слоя SiC помещали порошок тонкодисперсного графита толщиной 2-4 мм, который в процессе нагрева и высокотемпературной выдержки образцов реагировал с остаточным кислородом с образованием газообразных оксидов углерода. Таким образом, наличие на поверхности слоя тонкодисперсного графита обеспечивало существенное уменьшение количества остаточного кислорода при обжиге, в то время как слой химически инертного при данных температурах карбида кремния предотвращал доступ остаточных газов к поверхности спекаемых заготовок. Собственно режим нагрева в данном случае был аналогичен использованному в случае №2, а именно: скорость нагрева 10 °С/мин., температура выдержки 1300 °С, продолжительность выдержки – 1 час, охлаждение вместе с печью при постоянной откачке.

Как показали исследования фазового состава образца методом XRD и анализ химического состава образцом методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS, результаты приведены ниже в разделе 3 «Экспериментальные исследования структуры и механических характеристик»), данный режим отжига обеспечил требуемое содержание кислорода в итоговых образцах, в связи с чем с использованием данного режима были изготовлены образцы «гам-металл» и «гам-металл-графен» для исследования физико-химических свойств. Типичный вид изготовленных образцов приведен на Рис. 1.



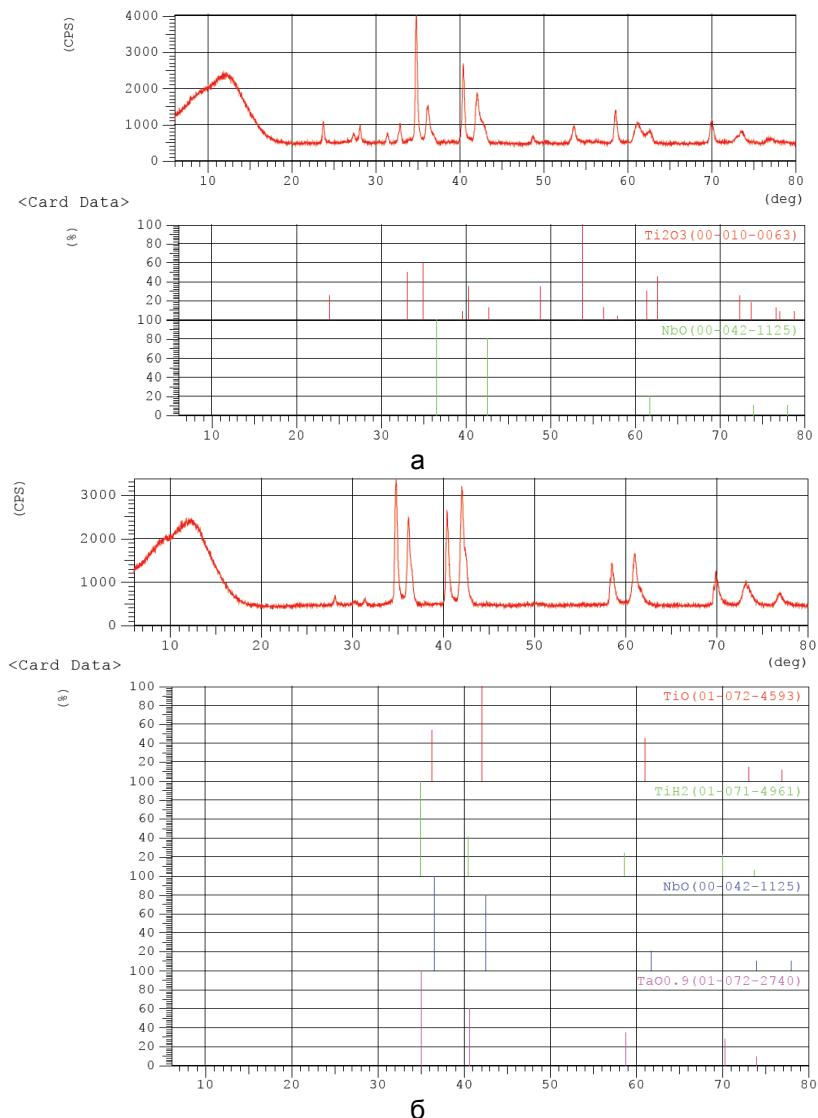
**Рис. 1.** Фотографии образцов: (а) и (б) – образцы диаметром 10 мм и высотой 10 мм, полученные при испытании режимов спекания 1 и 2, соответственно. (в) и (г) – образцы «гам-металл» и «гам-металл-графен», соответственно, изготовлены при режиме отжига 3, размер образцов: диаметр 35 мм, высота 15 мм, приведен вид после отреза пластины для XRD исследований.

Таким образом, была отработана методика синтеза образцов «гам-металл» и «гам-металл-графен», включающая в себя стадии подготовки навесок, их смешения,

прессования и отжига. В случае синтеза образцов «гам-металл-графен», дополнительной стадией процесса является микромеханическое расщепление терморасширенного графена, обеспечивающее конверсию ТРГ в графен.

### 3. Экспериментальные исследования структуры образцов

**3.1. Результаты исследования методом рентгеноструктурного анализа.** Как отмечалось в разделе 2, образцы «гам-металла», полученные в ходе отработки режимов отжига (режимы (1) и (2)) были исследованы методом XRD с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54$  Å, исследования проводили при комнатной температуре), полученные рентгенограммы приведены на Рис. 2. Как следует из Рис. 2а, образец в значительной степени содержит оксидные фазы  $Ti_2O_3$  и  $NbO$  (низшие степени окисления), что свидетельствует о влиянии остаточного кислорода на структуру конечного образца. Рис. 2б показывает, что при увеличении продолжительности отжига относительное содержание кислорода несколько уменьшается – наблюдаются окислы  $TiO$  и нестехиометрический  $TaO_{0.9}$ , а также  $NbO$ , тем не менее, имеет место существенное окисление металлов в ходе синтеза.



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов «гам-металла», полученных при отработке режимов отжига: (а) и (б) – режимы (1) и (2), соответственно.

В связи с этим была предпринята модификация процедуры обжига (см. раздел 2), в соответствии с модифицированной методикой были изготовлены образцы «гамметалла» диаметром 35 мм и высотой 15 мм. Рентгенограммы данного образца приведены на Рис. 3, полученные результаты (ужиленные и смешанные рефлексы, отвечающие смеси Ti, Nb, и Ta, а также следовая примесь оксидных фаз, отвечающих за необходимое количество кислорода) хорошо коррелируют как с требуемым составом «гамметалла», так и с имеющимися литературными данными, позволяющими интерпретировать данную рентгенограмму как высокотемпературную форму гамметалла. Действительно, полученная рентгенограмма хорошо совпадает с данными, полученными для альфа-фазы гамметалла (см. Рис. 4 – рентгенограмму гамметалла по данным работы [5]).

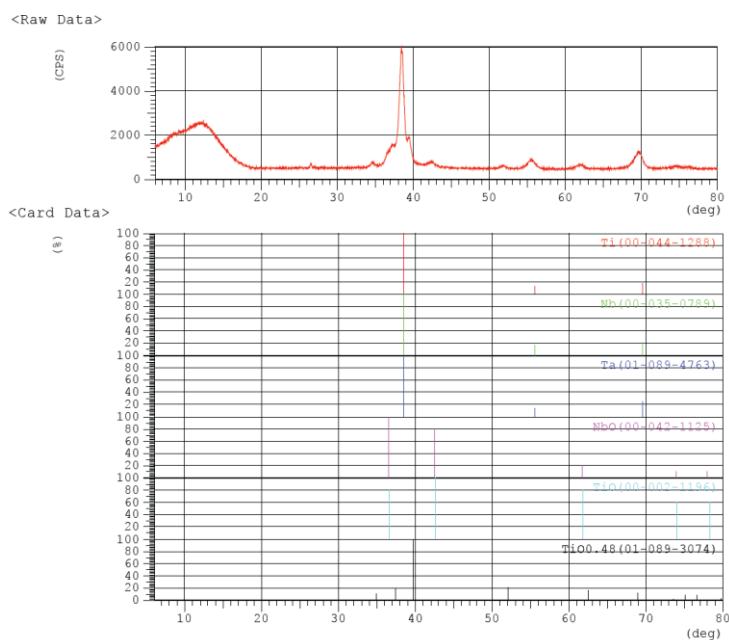


Рис. 3. Дифрактограмма образца «гамметалла».

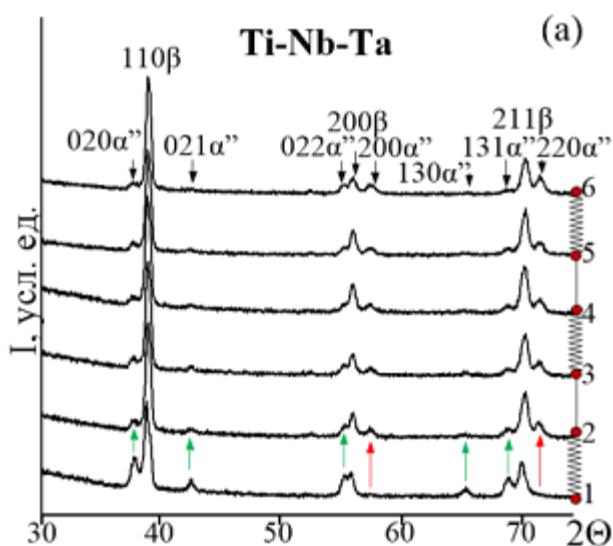
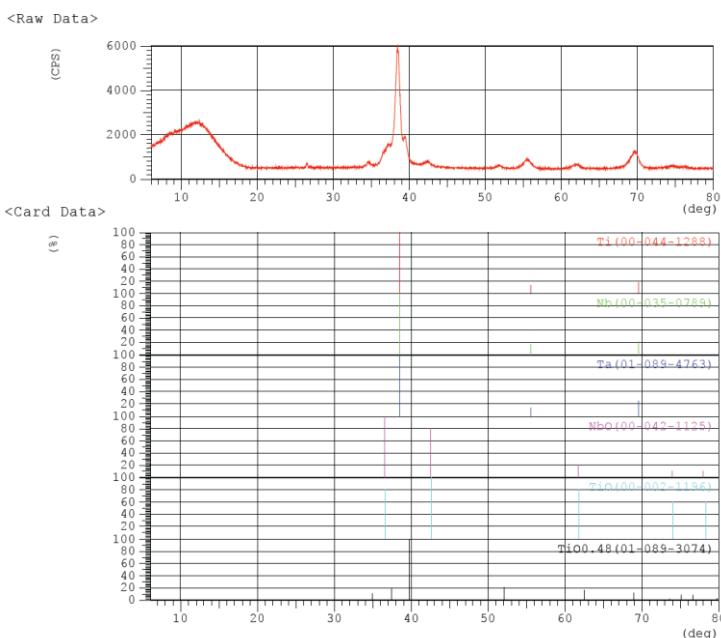


Рис. 4. -Рентгенограммы, полученные для Ti-Nb-Ta гамметалла после постдеформационного отжига при 600 °С в течение 1 ч (1-6 – номера точек на поверхности образца), данные работы [5].

Таким образом, было показано, что разработанный вариант синтеза гам-металла позволяет получать гам-металлы в рамках модифицированного метода порошковой металлургии; фазовый состав полученных образцов соответствует литературным данным (см, например, работу [5]).

Дифрактограмма образца «гам-металл-графен» представлена на Рис. 5. Как видно из сравнения Рис. 3 и 5, приведенные на рисунках рентгенограммы практически идентичны, единственным отличием является слабо выраженный рефлекс в области 27-28°, наблюдаемый в случае графен-содержащего образца. Этот рефлекс, свидетельствующий о наличии в образце углерод-содержащей фазы, свидетельствует о вхождении графена в материал; однако, тот факт, что количество углерод-содержащей фазы близко к пределу обнаружения метода, не позволяет наблюдать этот рефлекс более отчетливо. Таким образом, можно констатировать, что фазовый состав образца «гам-металл-графен» практически совпадает с таковым в случае образца сравнения - «гам-металла», единственным отличием является присутствие в образце углерод-содержащей фазы.



**Рис. 5.** Дифрактограмма образца «гам-металл-графен».

**3.2. Результаты исследования методом атомно-абсорбционной спектроскопии.** Исследование, проведенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии с помощью спектрометра AA-7000 Shimadzu, позволило определить химический состав образцов «гам-металл» и «гам-металл-графен», результаты исследования приведены в Таблице 1.

Таким образом, результаты атомно-абсорбционной спектроскопии подтвердили соответствие химического состава итоговых образцов «гам-металл» и «гам-металл-графен» задаваемым при синтезе соотношениям.

**3.3. Усадка синтезированных образцов.** Синтезированные образцы «гам-металл» и «гам-металл-графен» продемонстрировали сильную и неравномерную усадку при термообработке, связанную с фактом образования α-фазы. Отметим, что усадка при термообработке направлена вдоль оси прессования, наибольший эффект наблюдается в центрах верхней и нижней плоскостей цилиндра. Типичный вид образца представлен на Рис. 6. Следует обратить внимание на тот факт, что усадка при термообработке наблюдалась как для образцов, синтезированных на этапе отработки процедуры

синтеза (режимы отжига (1) и (2)), см. Рис. 1а. таким образом, можно сделать вывод о том, несмотря на избыточное содержание кислорода, зафиксированное в образцах, полученных при отработке синтеза, тем не менее, характерная «память формы» присутствует и в данном случае. Для образцов «гам-металл» и «гам-металл-графен», синтезированных в рамках разработанной методики, усадка при термообработке практически идентична, пример такой усадки приведен на Рис. 6б для образца «гам-металл-графен». Как следует из типовой схемы усадки (Рис. 6в), типичная глубина усадки практически одинакова как для верхней, так и для нижней грани цилиндра, ее линейный размер в центре поверхности достигает 20 % от высоты образца.

Таблица 1. Химический состав образцов «гам-металл» и «гам-металл-графен», определенный по результатам атомно-абсорбционной спектроскопии (ат.%, погрешность измерения  $\leq 5\%$ ).

Образец	Содержание, ат.%						
	Ti	Nb	Ta	Zr	O	Баланс	
Образец «гам-металл», по синтезу	72	20	3,5	3,4	1,2	-	
Образец «гам-металла», по анализу	71,1	20,5	3,6	3,3	1,3	<0,2	
	Ti	Nb	Ta	Zr	O	C	Бал.
Образец «гам-металл-графен», по синтезу*	71,93	20	3,5	3,4	1,2	0,1	-
Образец «гам-металл-графен», по анализу	70,9	20,4	3,6	3,4	1,3	0,1	<0,3

\*Расчет с округлением до второго знака после запятой

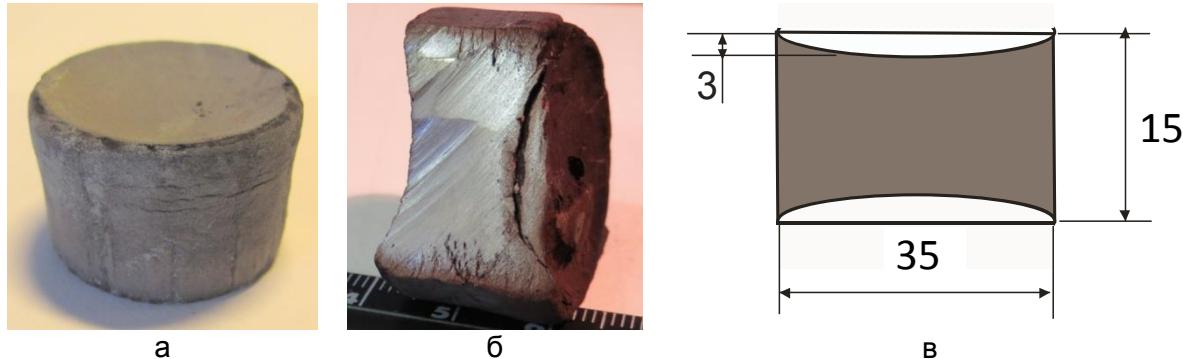


Рис. 6. Усадка синтезированных образцов: (а) иллюстрация усадки для случая образцов «гам-металл» синтезированных на предварительном этапе (режим отжига (1)); (б) усадка образца «гам-металл-графен»; (в) типичная схема усадки.

#### 4. Выводы

Таким образом, в настоящей работе впервые был синтезирован нанокомпозит «гам-металл-графен». (Несколько известно авторам, ранее такой композиционный материал никем не был получен.) Создана методика синтеза образцов «гам-металл» и «гам-металл-графен», включающая в себя стадии подготовки навесок, их смешения, прессования и отжига. В случае синтеза образцов «гам-металл-графен», дополнительной стадией процесса является микромеханическое расщепление терморасширенного графена, обеспечивающее конверсию ТРГ в графен. По результатам исследования методом рентгеноструктурного анализа показано, что фазовый состав образцов «гам-металл» и матрицы нанокомпозита «гам-металл-графен» соответствует результатам, приводимым в литературе для гам-металлов. Фазовый

состав образца «гам-металл-графен» практически совпадает с таковым в случае образца сравнения - «гам-металла», единственным отличием является присутствие в образце углерод-содержащей фазы. Исследования, проведенные методом атомно-абсорбционной спектроскопии показали соответствие химического состава синтезированных образцов требуемому. Показано наличие существенной усадки образцов «гам-металл» и «гам-металл-графен» в направлении оси прессования, его максимальная величина зафиксирована в центрах верхней и нижней граней цилиндра, она может достигать 20 % от высоты цилиндра.

*Данная работа выполнена при поддержке (для В.Г.К. и И.Ю.А.) Министерства образования и науки РФ (Задание № 9.1964.2014/К) и (для А.В.О.) Российского научного фонда (проект 14-29-00199).*

### Литература

- [1] T. Saito, T. Furuta, J.-H. Hwang, S. Kuramoto, K. Nishino, N. Suzuki, R. Chen, A. Yamada, K. Ito, Y. Seno, T. Nonaka, H. Ikehata, N. Nagasako, C. Iwamoto, Y. Ikuhara, T. Sakuma // *Science* **300** (2003) 464.
- [2] S. Kuramoto, T. Furuta, J.H. Hwang, K. Nishino, T. Saito // *Metallurgical and Materials Transactions A* **37** (2006) 657.
- [3] M.Yu. Gutkin, T. Ishizaki, S. Kuramoto, I.A. Ovid'ko // *Acta Materialia* **54** (2006) 2489.
- [4] T. Furuta, S. Kuramoto, J.W. Morris (Jr.), N. Nagasako, E. Withey, D.C. Chrzan // *Scripta Materialia* **68** (2013) 767.
- [5] В.А. Шереметьев, *Стабильность структуры и функциональных свойств термомеханически обработанных биосовместимых сплавов Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta* (Канд. дисс., МИСИС, Москва, 2015).
- [6] J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, D. Zhang // *Scripta Materialia* **66** (2012) 594.
- [7] L.-Y. Chen, H. Konishi, A. Fehrenbacher, C. Ma, G.-Q Hu, H. Choi, H.-F. Hu, F.E. Pfefferkorn, X.-C. Li // *Scripta Materialia* **67** (2012) 29.
- [8] A.G. Nasibulin, T.S. Koltsova, L.I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, A. Semencha, O.V. Tolochko, E.I. Kauppinen // *Acta Materialia* **61** (2013) 1862.
- [9] Y. Kim, J. Lee, M.S. Yeom, J.W. Shin, H. Kim, Y. Cui, J.W. Kysar, J. Hone, Y. Jung, S. Jeon, S.M. Yan // *Nature Communications* **4** (2013) 2114.
- [10] J. Hwang, T. Yoon, S.Y. Jin, J. Lee, T.-S. Kim, S.H. Hong, S. Jeon // *Advanced Materials* **25** (2013) 6724.
- [11] D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu // *Applied Surface Science* **273** (2013) 484.
- [12] C.L.P. Pavithra, B.V. Sarada, K.V. Rajulapoti, T.N. Rao, D. Sundararajan // *Scientific Reports* **4** (2014) 4049.
- [13] I.A. Ovidko // *Reviews on Advanced Material Science* **38** (2014) 190.
- [14] H. Algul, M. Tokur, S. Ozcan, M. Uysal, T. Cetinkaya, H. Akbulut, A. Alp // *Applied Surface Science* **359** (2015) 340.
- [15] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, I.V. Lomakin, I.Yu. Archakov, E.N. Solovyeva, I.A. Ovidko // *Reviews on Advanced Material Science* **44** (2016) 361.
- [16] L. Kvetkova, A. Duszova, P. Hvízdloš, P. Kun, C. Balázsi // *Scripta Materialia* **66** (2012) 793.
- [17] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, N.V. Borisova, E.N. Solovyeva, S.N. Golubev, O.Yu. Kurapova, N. N. Novik, I.Yu Archakov // *Reviews on Advanced Material Science*. **39** (2014) 41.

## SYNTHESIS OF GUM-METAL-GRAPHENE NANOCOMPOSITE

**V.G. Konakov<sup>1,2,3\*</sup>, I.Yu. Archakov<sup>1,3,4</sup>, E.N. Solovieva<sup>3</sup>, S.N. Golubev<sup>3</sup>, A.V. Orlov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Peter the Great St Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251, Russia

<sup>2</sup>St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia

<sup>3</sup>Scientific and Technical Center “Glass and ceramics”, St. Petersburg, 199004, Russia

<sup>4</sup>Institute for Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,

St. Petersburg, 199178, Russia

\*e-mail: glasscer@yandex.ru

**Abstract.** For the first time in science of metal-matrix composite materials, “Gum-metal-graphene” nanocomposite is synthesized which has a Gum metal (Ti-Nb-Ta-Zr-O alloy) matrix containing graphene nanoinclusions. To do so, we created a novel method to synthesize Gum metal and “Gum-metal-graphene” nanocomposite. In the latter case, micromechanical splitting of thermo-exfoliated graphite is used as graphene source. With X-ray analysis, we demonstrated that the phase compositions of Gum metal specimens and the nanocomposite matrix are identical to one of typical Gum metal compositions reported in literature.

### **Acknowledgements**

*This work was supported, in part (for V.G.K. and I.Y.A.), by the Russian Ministry of Education and Science (Zadanie 9.1964.2014/K) and, in part (for A.V.O.), by the Russian Science Foundation (grant 14-29-00199).*

### **References**

- [1] T. Saito, T. Furuta, J.-H. Hwang, S. Kuramoto, K. Nishino, N. Suzuki, R. Chen, A. Yamada, K. Ito, Y. Seno, T. Nonaka, H. Ikehata, N. Nagasako, C. Iwamoto, Y. Ikuhara, T. Sakuma // *Science* **300** (2003) 464.
- [2] S. Kuramoto, T. Furuta, J.H. Hwang, K. Nishino, T. Saito // *Metallurgical and Materials Transactions A* **37** (2006) 657.
- [3] M.Yu. Gutkin, T. Ishizaki, S. Kuramoto, I.A. Ovid'ko // *Acta Materialia* **54** (2006) 2489.
- [4] T. Furuta, S. Kuramoto, J.W. Morris (Jr.), N. Nagasako, E. Withey, D.C. Chrzan // *Scripta Materialia* **68** (2013) 767.
- [5] V.A. Sheremet'ev, *Stability of the structure and functional properties of termomechanically treated biocompatible Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta alloys* (PhD thesis, MISIS, Moscow, 2015).
- [6] J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, D. Zhang // *Scripta Materialia* **66** (2012) 594.
- [7] L.-Y. Chen, H. Konishi, A. Fehrenbacher, C. Ma, G.-Q Hu, H. Choi, H.-F. Hu, F.E. Pfefferkorn, X.-C. Li // *Scripta Materialia* **67** (2012) 29.
- [8] A.G. Nasibulin, T.S. Koltsova, L.I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, A. Semencha, O.V. Tolochko, E.I. Kauppinen // *Acta Materialia* **61** (2013) 1862.
- [9] Y. Kim, J. Lee, M.S. Yeom, J.W. Shin, H. Kim, Y. Cui, J.W. Kysar, J. Hone, Y. Jung, S. Jeon, S.M. Yan // *Nature Communications* **4** (2013) 2114.

- [10] J. Hwang, T. Yoon, S.Y. Jin, J. Lee, T.-S. Kim, S.H. Hong, S. Jeon // *Advanced Materials* **25** (2013) 6724.
- [11] D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu // *Applied Surface Science* **273** (2013) 484.
- [12] C.L.P. Pavithra, B.V. Sarada, K.V. Rajulapoti, T.N. Rao, D. Sundararajan // *Scientific Reports* **4** (2014) 4049.
- [13] I.A. Ovidko // *Reviews on Advanced Material Science* **38** (2014) 190.
- [14] H. Algul, M. Tokur, S. Ozcan, M. Uysal, T. Cetinkaya, H. Akbulut, A. Alp // *Applied Surface Science* **359** (2015) 340.
- [15] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, I.V. Lomakin, I.Yu. Archakov, E.N. Solovyeva, I.A. Ovidko // *Reviews on Advanced Material Science* **44** (2016) 361.
- [16] L. Kvetkova, A. Duszova, P. Hvizdoš, P. Kun, C. Balázsi // *Scripta Materialia* **66** (2012) 793.
- [17] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, N.V. Borisova, E.N. Solovyeva, S.N. Golubev, O.Yu. Kurapova, N. N. Novik, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Material Science*. **39** (2014) 41.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ «(НАНО)МЕТАЛЛ-ГРАФЕН» МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Б.Н. Семенов<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург 195251, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, 199178, Россия

\*e-mail: semenov@bs1892.spb.edu

**Аннотация.** Для оценки влияния графеновых включений на деформационные характеристики нанокомпозита «металл-графен» проведен конечно-элементный анализ деформирования представительного объема с последующей гомогенизацией механических свойств и исследована зависимость эффективных модулей и пластического течения от концентрации графеновых включений. Показано, что влияние включений на упругие модули и предел пластичности нанокомпозита не является значимым. Исследовано влияние графеновых включений на прочность и трещиностойкость нанокомпозита «(nano)металл-графен». Результаты конечно-элементного моделирования свидетельствуют о том, что в нанокомпозите наблюдается снижение концентрации напряжений в окрестности конца трещины при его приближении к графеновому включению.

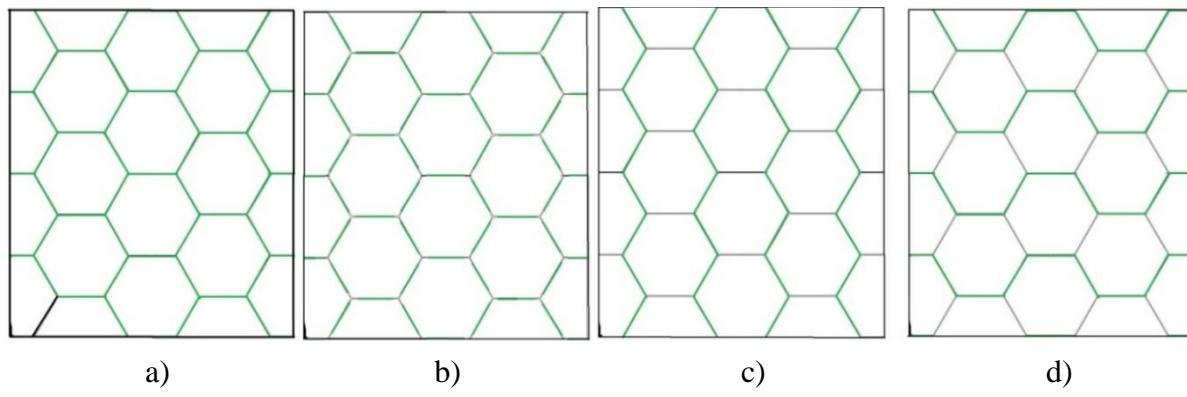
## 1. Введение

Благодаря своим уникальным механическим свойствам, таким как высокий модуль Юнга (1 ТПа), предел прочности (130 ГПа), высокая степень деформируемости (более 20 %) [1, 2], и высокой удельной площади поверхности графен очень перспективен для использования в качестве армирующего элемента в различных композиционных материалах; см., например, [3-8]. Наряду с монослойным графеном графеновые листы, состоящие из нескольких слоев графена, обладают сходными свойствами. Однако использование графеновых листов в качестве наполнителя в металломатричных композитах до недавнего времени было сопряжено с серьезными технологическими проблемами. В последние годы удалось найти решение этих проблем и получить металломатричные нанокомпозиты, упрочненные графеновыми включениями, расположенными преимущественно на границах зерен металлической матрицы [4-8]. Было отмечено, что композиты системы «металл-графен» имеют высокую прочность и твердость. В частности, у алюминиевых композитов при армировании графеновыми листами с массовой долей 0.3 % предел прочности увеличился на 69 % [5].

Целью настоящей работы является компьютерное моделирование в среде пакета ANSYS деформирования и разрушения композита «металл-графен», определение его эффективных механических параметров и объяснение повышения прочности с позиций механики деформируемого твердого тела.

## 2. Моделирование эффективных свойств композита «металл-графен»

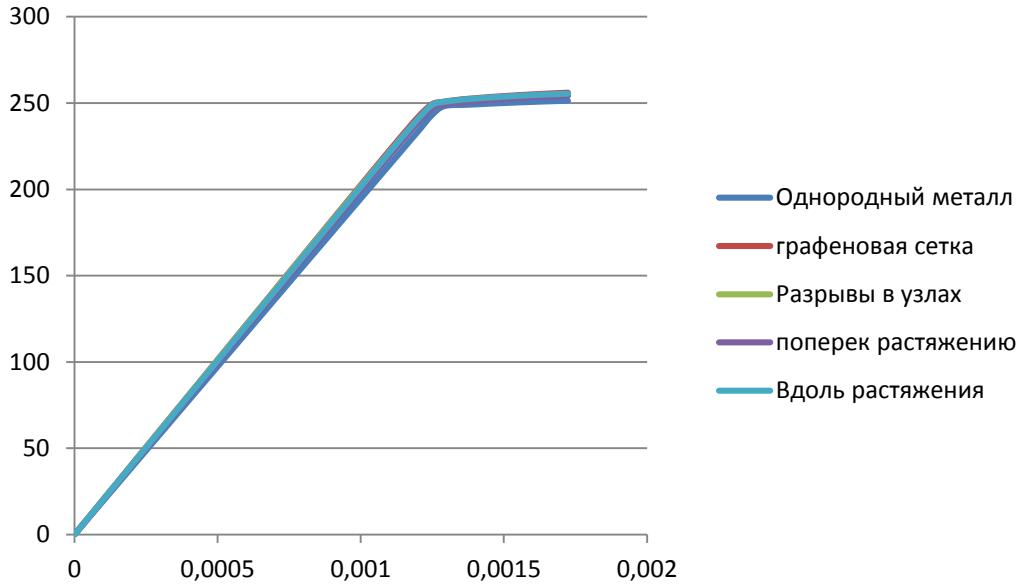
Композит «металл-графен» состоит из поликристаллической металлической матрицы и графеновых прослоек, расположенных в границах зерен металлической матрицы. Проведем оценку эффективных механических свойств композита «металл-графен» при помощи компьютерного моделирования деформирования представительного объема металло-композита для различного расположения графеновых прослоек в границах зерен. На Рис. 1 представлены структуры композита с различным расположением графеновых прослоек: а) графеновые листы образуют непрерывную ячеистую структуру, в ячейки которой помещены зерна металла, б) графеновые листы, расположены на границах зерен с разрывами в узлах ячеек, в) графеновые листы расположены на границах зерен, образуя непрерывные структуры вдоль линии растяжения, д) графеновые листы расположены на границах зерен, образуя непрерывные структуры поперек линии растяжения. В расчетной модели был выбран характерный размер одной ячейки 1.73 мкм, а толщина графеновых листов 10 нм. Представительный объем, для которого производились расчеты, с учетом симметрии области имел размеры 3 мкм х 3.48 мкм. Представительный объем растягивался в вертикальном направлении и строилась зависимость относительного удлинения от приложенной силы. Были выбраны следующие механические свойства металлической матрицы: модуль Юнга  $E = 200$  ГПа, коэффициент Пуассона  $\nu = 0.3$ , предел текучести  $\sigma_T = 250$  МПа. Для графена - модуль Юнга  $E = 1000$  ГПа, коэффициент Пуассона  $\nu = 0.345$ . В расчетной модели предполагалось, что металлическая матрица подчиняется закону идеального упруго-пластического деформирования без упрочнения.



**Рис. 1.** Различные варианты армирования представительного объема графеновыми листами: а) непрерывная сетка графеновых листов по границам зерен, б) графеновые листы по границам зерен, разомкнутые в узлах сетки, в) графеновые листы расположены по границам зерен вдоль направления растяжения, д) графеновые листы расположены по границам зерен поперек направления растяжения.

На Рис. 2 представлены полученные по результатам компьютерного моделирования кривые напряжение – деформация для представительных объемов с различными вариантами армирования этого объема графеновыми листами.

Полученные эффективные параметры (модуль Юнга, предел текучести) для всех рассмотренных структур композита «металл-графен» незначительно отличаются от соответствующих параметров металлической матрицы. Наличие в нанокомпозите графеновых включений с высоким упругим модулем приводит к деформационному упрочнению материала, что объясняется упругим деформированием графена вплоть до разрушения в широком диапазоне деформаций.



**Рис. 2.** Кривые деформирования (напряжение - относительное удлинение) для структур а), б), в) и г) Рис. 1.

### 3. Прочностные свойства композита «металл-графен»

Многочисленные эксперименты [3-8] свидетельствуют, что композиты системы «металл-графен» характеризуются прочностными свойствами, значительно превышающими свойства металлической матрицы. Причин этого повышения прочностных свойств несколько.

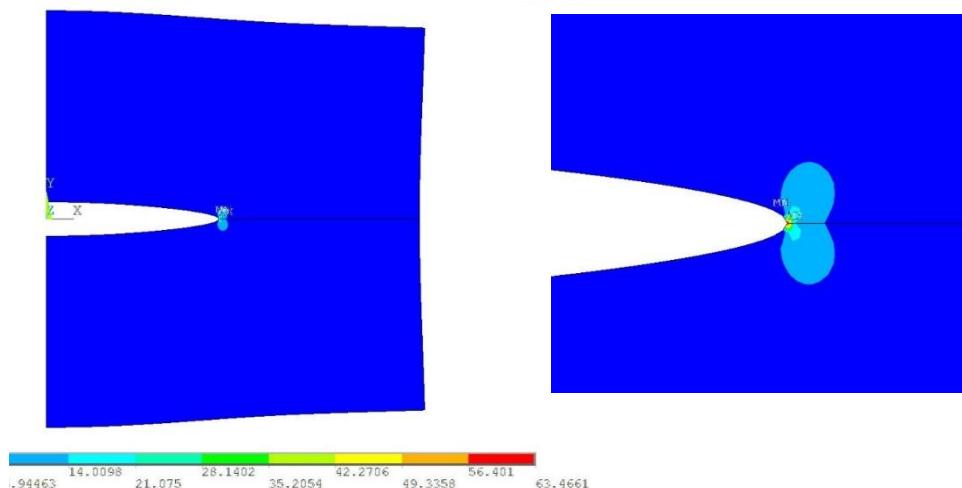
Во-первых, графен обладает чрезвычайно высокими прочностными и адгезионными свойствами. Поэтому для разрушения графенового листа и/или вырывания его из металлической матрицы требуются значительные усилия. Во-вторых, графен является высокомодульным материалом с высокой степенью деформируемости, поэтому он служит препятствием для возникшей в металлической матрице трещины.

Для оценки прочностных свойств композита «металл-графен» исследуем влияние графенового листа на концентрацию напряжений в окрестности зародившейся в металлической матрице трещины. Проведем сравнение напряженного состояния в окрестности трещины в металлической матрице с армирующим графеновым элементом, расположенным вблизи кончика трещины, с напряженным состоянием в окрестности трещины в однородном металлическом материале.

В качестве расчетной модели рассмотрим прямоугольную область 400 нм x 200 нм с центральной трещиной, расположенной посередине образца вдоль оси  $x$ , длина трещины 190 нм. Прямоугольник растягивается равномерно распределенными по границам области  $y = \pm 100$  нм усилиями  $p$ . Задача решается методом конечных элементов при помощи пакета ANSYS.

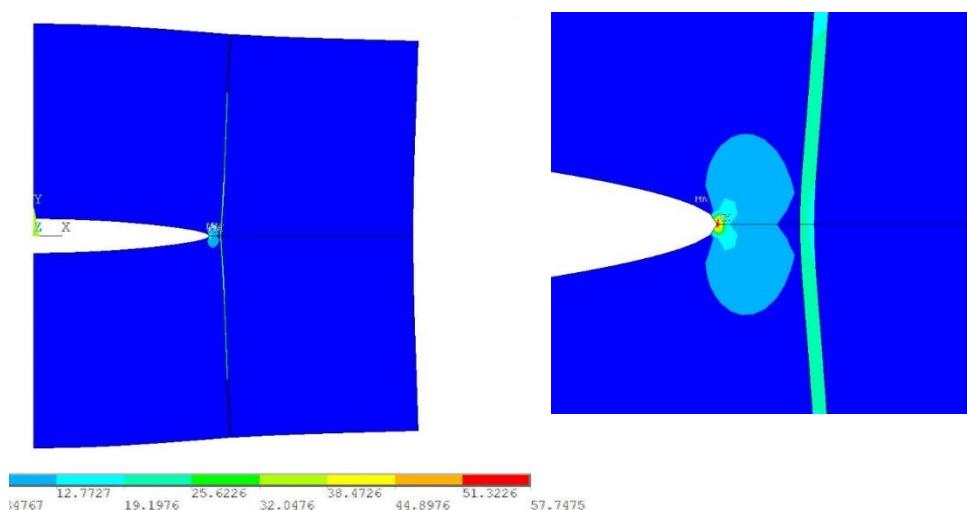
В окрестности конца трещины введена точка концентрации с примыкающими к ней специальными элементами, радиус которых равен 0.5 нм. Рассматриваются 3 задачи: 1) прямоугольник из материала металлической матрицы, 2) прямоугольник из материала металлической матрицы с армирующим элементом в виде 2-х узких вертикальных прямоугольных областей шириной 1 нм, расположенных на расстоянии 5 нм от вершин трещины, 3) армирующие элементы в виде прямоугольников расположены под углом 60° к трещине на расстоянии 5 нм от ее вершины. Армирующий элемент имеет механические свойства графена, а материал металлической матрицы – железа. В силу симметрии задачи относительно оси ординат рассматривается только правая половина расчетной

На Рис. 3 приведено распределение максимальных растягивающих напряжений, отнесенных к приложенным усилиям, для однородного материала. В этом случае максимальные растягивающие напряжения, усредненные на элементе, примыкающем к вершине трещины, и отнесенные к приложенной нагрузке, равны  $S_{1max}/p = 63.47$ , а коэффициент интенсивности напряжений  $K_I$ , отнесенный к приложенной нагрузке, равен  $K_I/p = 32.53 \text{ нм}^{-1/2}$ .



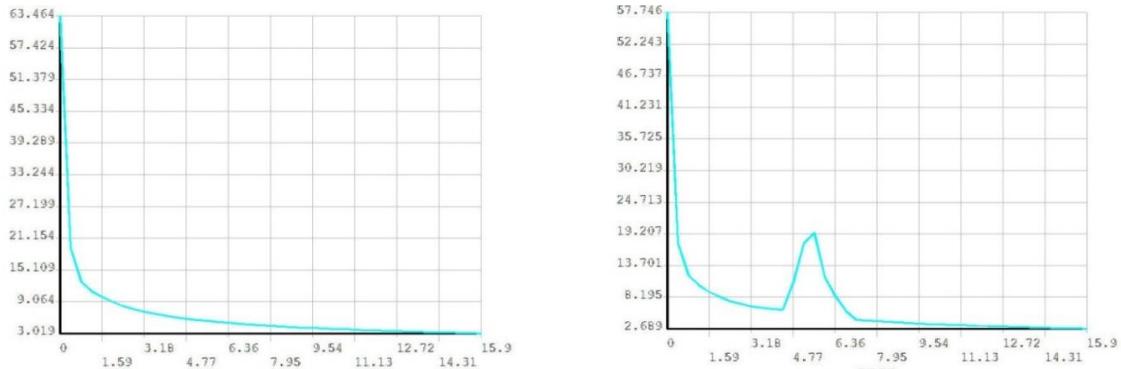
**Рис. 3.** Распределение максимальных растягивающих напряжений  $S_1$ , отнесенных к нагрузке  $p$ , в окрестности трещины в однородном металле.

В случае армирования вертикальной графеновой вставкой максимальные растягивающие напряжения, усредненные на элементе, примыкающем к вершине трещины, и отнесенные к приложенной нагрузке, равны  $S_{1max}/p = 57.74$ , а коэффициент интенсивности напряжений  $K_I$ , отнесенный к нагрузке, равен  $K_I/p = 29.57 \text{ нм}^{-1/2}$  (Рис. 4).



**Рис. 4.** Распределение максимальных растягивающих напряжений  $S_1$ , отнесенных к нагрузке  $p$ , в окрестности трещины в металле, армированном графеновыми листами толщиной 1 нм.

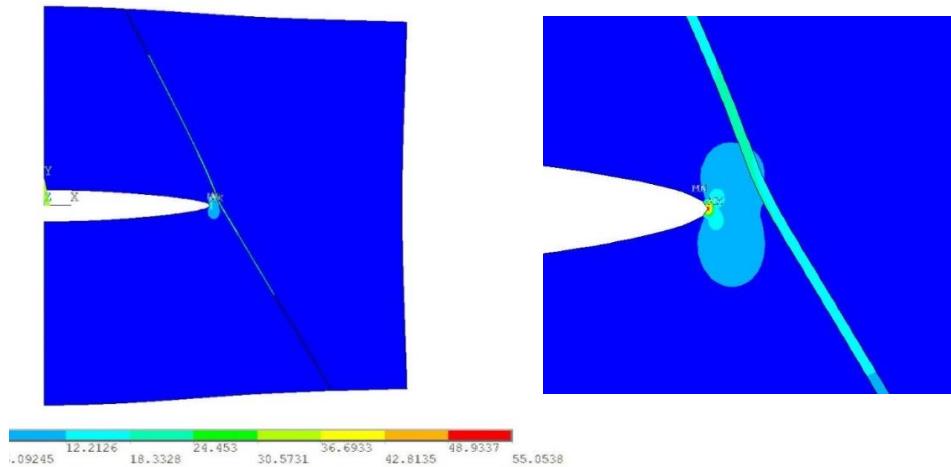
На Рис. 5а и Рис. 5б приведено распределение максимальных растягивающих напряжений на продолжении трещины в случае однородного материала металлической матрицы и в при армирующем графеном элементе.



**Рис. 5.** Распределение максимальных растягивающих напряжений  $S_1$ , отнесенных к нагрузке  $p$ , на продолжении трещины, а) в однородном металле, б) в металле, армированном графеновыми листами толщиной 1 нм.

На Рис. 6. приведено распределение максимальных растягивающих напряжений в случае армирующего графенового элемента, расположенного под углом  $60^\circ$  к трещине. Максимальные растягивающие напряжения, усредненные на элементе, примыкающем к вершине трещины, и отнесенные к приложенной нагрузке в этом случае равны  $S_{1max}/p = 71.0$ , а коэффициент интенсивности напряжений  $K_I$ , отнесенный к нагрузке, равен  $K_I/p = 30.28 \text{ нм}^{-1/2}$ ,  $K_{II}/p = 0.8 \text{ нм}^{-1/2}$ .

Таким образом, наличие армирующего элемента снижает концентрацию напряжений в окрестности конца трещины, и приводит к повышению прочности композита «металл-графен».



**Рис. 6.** Распределение максимальных растягивающих напряжений  $S_1$ , отнесенных к нагрузке  $p$ , в окрестности трещины, расположенной под углом в  $60^\circ$  к графеновому листу толщиной 1 нм.

#### 4. Заключение

Разработаны конечно-элементные модели процессов деформации и разрушения в образцах высокопрочных нанокомпозитов «металл-графен» и «нанометалл-графен». В частности, для оценки влияния графеновых включений на деформационные характеристики нанокомпозита «металл-графен» проведен конечно-элементный анализ

*Моделирование механических характеристик нанокомпозитов «(нано)металл-графен»...* 91  
деформирования представительного объема с последующей гомогенизацией механических свойств. Для представительного объема построены кривые деформирования (сила - относительное удлинение), на основании которых исследована зависимость эффективных модулей и пластического течения от концентрации графеновых включений. Показано, что влияние включений на упругие модули и предел пластичности нанокомпозита типа «металл-графен» невелико. При объемной концентрации до 2 % увеличение упругого модуля не превышает 4 %, предела пластичности - 1,5 %. Наличие в нанокомпозите графеновых включений с высоким упругим модулем приводит к деформационному упрочнению материала, что объясняется упругим деформированием графеновых включений вплоть до разрушения в широком диапазоне деформаций.

Исследовано влияние геометрии ансамбля включений на эффективные свойства металлокомпозита при одинаковой их концентрации. Рассмотрены следующие случаи: а) непрерывная сетка графеновых листов по границам зерен, б) графеновые листы по границам зерен, разомкнутые в узлах сетки, с) графеновые листы расположены по границам зерен вдоль направления растяжения, д) графеновые листы расположены по границам зерен поперек направления растяжения. В первом случае влияние графеновых включений на эффективные свойства нанокомпозита проявляется сильнее чем в других.

Для оценки трещиностойкости нанокомпозита «(нано)металл-графен» построена компьютерная модель распространения трещины в таком композите. Было исследовано поле напряжений в окрестности вершины трещины в однородном металлическом материале с эффективными модулями и в нанокомпозите с трещиной, вершина которой находится вблизи графенового включения. Результаты конечно-элементного моделирования свидетельствуют о том, что, во-первых, в нанокомпозите имеет место снижение концентрации напряжений в окрестности конца трещины при его приближении к графеновому включению и, во-вторых, изменение направления площадки наибольших растягивающих напряжений, что приведет к искривлению траектории роста трещины, и, следовательно, к повышению трещиностойкости (из-за соответствующего увеличения необходимой для роста трещины энергии). Отметим также, что графеновые листы на границах зерен металлической матрицы нанокомпозита «металл-графен» стабилизируют наноразмерную структуру, препятствуя рекристаллизации.

*Данное исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-29-00199).*

## **Литература**

- [1] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // *Science* **321(5887)** (2008) 385.
- [2] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **34** (2013) 1.
- [3] Youbin Kim, Jinsup Lee, Min Sun Yeom, Jae Won Shin, Hyungjun Kim, Yi Cui, Jeffrey W. Kysar, James Hone, Yousung Jung, Seokwoo Jeon & Seung Min Han // *Nature Communications* **4** (2013) 2114.
- [4] S.F. Bartolucci, J. Paras, M.A. Rafiee, J. Rafiee, S. Lee, D. Kapoor, N. Koratkar // *Journal of Materials Science and Engineering A* **528** (2011) 7933.
- [5] J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, D. Zhang // *Scripta Materialia* **66** (2012) 594.
- [6] T.S. Koltsova, L.I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, V.V. Mishin, E.I. Kauppinen, O.V. Tolochko, A.G. Nasibulin // *Journal of Materials Science and Engineering B* **2** (2012) 240.
- [7] L.-Y. Chen, H. Konishi, A. Fehrenbacher, C. Ma, G.-Q. Hu, H. Choi, H.-F. Hu, F.E. Pfefferkorn, X.-C. Li // *Scripta Materialia* **67** (2012) 29.
- [8] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **38** (2014) 190.

## FINITE-ELEMENT MODELS OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF «(NANO)METAL-GRAPHENE» NANOCOMPOSITES

**B.N. Semenov<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251, Russia

<sup>2</sup>St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia

<sup>3</sup>Institute for Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,

St. Petersburg, 199178, Russia

e-mail: semenov@bs1892.spb.edu

**Abstract.** To evaluate the effect of graphene inclusions on deformation characteristics of nanocomposite "metal-graphene" the finite element analysis of representative volume deformation followed by homogenization of the mechanical properties deformation is performed and the dependence of effective modules and plastic flow on the concentration of graphene inclusions is studied. It is shown that the influence of inclusions on the modulus of elasticity and plasticity limit of the nanocomposite is not significant. Graphene inclusions effect on strength and fracture toughness of the composite "(nano) metal-graphene". The results of finite-element simulations indicate that in the nanocomposite a decrease in stress concentration in vicinity of the crack tip is observed when approaching the crack tip to the graphene inclusion enable.

### References

- [1] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // *Science* **321**(5887) (2008) 385.
- [2] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **34** (2013) 1.
- [3] Youbin Kim, Jinsup Lee, Min Sun Yeom, Jae Won Shin, Hyungjun Kim, Yi Cui, Jeffrey W. Kysar, James Hone, Yousung Jung, Seokwoo Jeon & Seung Min Han // *Nature Communications* **4** (2013) 2114.
- [4] S.F. Bartolucci, J. Paras, M.A. Rafiee, J. Rafiee, S. Lee, D. Kapoor, N. Koratkar // *Journal of Materials Science and Engineering A* **528** (2011) 7933.
- [5] J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, D. Zhang // *Scripta Materialia* **66** (2012) 594.
- [6] T.S. Koltsova, L.I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, V.V. Mishin, E.I. Kauppinen, O.V. Tolochko, A.G. Nasibulin // *Journal of Materials Science and Engineering B* **2** (2012) 240.
- [7] L.-Y. Chen, H. Konishi, A. Fehrenbacher, C. Ma, G.-Q. Hu, H. Choi, H.-F. Hu, F.E. Pfefferkorn, X.-C. Li // *Scripta Materialia* **67** (2012) 29.
- [8] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **38** (2014) 190.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТОГО НИКЕЛЯ И НАНОКОМПОЗИТА «Ni-YSZ» ПРИ РАСТЯЖЕНИИ, СЖАТИИ И УСТАЛОСТНОЙ НАГРУЗКЕ

**В.Г. Конаков<sup>1,2,3\*</sup>, А.Р. Арутюнян<sup>1,2</sup>, И.В. Ломакин<sup>1,2</sup>, Е.Н. Соловьева<sup>3</sup>,  
О.Ю. Курапова<sup>1,2,3</sup>, Н.Н. Новик<sup>1,2</sup>, И.Ю. Арчаков<sup>1,3,4</sup>, И.А. Овидько<sup>1,2,4</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург 195251, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург 199034, Россия

<sup>3</sup>ООО «НТЦ «Стекло и керамика», Санкт-Петербург 199004, Россия

<sup>4</sup>Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург 199178, Россия

\*e-mail: glasscer@yandex.ru

**Аннотация.** В работе методом порошковой металлургии с последующим спеканием при 1250 °C синтезированы образцы объемного нанокомпозита «никель-кристаллические наночастицы состава 8 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-92 мол.% ZrO<sub>2</sub>» (содержание наночастиц керамики 1 вес.%, далее по тексту Ni-YSZ). В испытаниях на растяжение и сжатие были получены зависимости «напряжение-деформация», в соответствии с которыми для композита Ni-YSZ наблюдается значительное снижение прочности и пластичности по сравнению с образцами из чистого Ni. Также, для этих материалов проведены усталостные испытания образцов в режиме симметричного растяжения-сжатия на базе 10<sup>7</sup> циклов и определены пределы усталости. Для чистого Ni предел усталости составляет 110 МПа, а для композита Ni-YSZ – 50 МПа. Добавка наночастиц керамического порошка снижает предел усталости более чем в два раза. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена микроструктура поверхностей излома. В обоих исследованных материалах наблюдаются три стадии распространения усталостной трещины (зарождение усталостной трещины, ее рост и область долома). В обоих материалах присутствует большое количество пор, причем на этапе долома наблюдается их слияние.

## 1. Введение

Разработка объемных композитных материалов на основе металлических матриц легких металлов (Ni, Cu, Al), обладающих высокой прочностью на сжатие и растяжение, как при кратковременных, так и длительных нагрузках, представляет большой интерес для авиакосмической промышленности [1] и автомобилестроения [2]. Среди них следует особенно отметить композиты на основе никеля, поскольку Ni и его сплавы обладают высокими теплофизическими и физико-химическими характеристиками. Наряду с небольшой массой это делает его привлекательным для применения в высокотехнологичных процессах, имеющих место при повышенных температурах.

К настоящему времени показано [3,4], что небольшая добавка наноразмерных частиц различной природы (керамические оксиды, бориды, нитриды, графен,

углеродные нанотрубки и пр.) является наиболее эффективным методом повышения термостабильности и механической прочности материалов на основе никеля. Здесь выбор второго компонента ограничен рядом требований, среди которых сопоставимые коэффициенты термического расширения, модуль упругости, высокая термостойкость и отсутствие химических реакций между компонентами композита. Наноразмерные порошки на основе твердых растворов диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ) полностью отвечают этим требованиям. Действительно, диоксид циркония и никель обладают практически одинаковым модулем упругости (~200 ГПа), а различие коэффициентов термического расширения этих материалов составляет менее 5 % ( $\alpha_{Ni}=13.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [5, 6]. Стоит отметить, что благодаря высокой химической инертности  $ZrO_2$  при нагревании и достаточно высокой температуре плавления Ni (Тпл=1455 °С), никель и диоксид циркония являются хорошо совместимыми при спекании. В связи с этим известно большое количество работ, посвященных изготовлению объемных композитов на основе стабилизированного диоксида циркония с различной добавкой никеля и исследованию их механических характеристик [6-10]. Так, в [6] были получены плотные гомогенные композиты на основе тетрагональной керамики  $97ZrO_2-3Y_2O_3$  (мол.%, 3Y-TZP/Ni) с содержанием металла 0-40 об.%. Было показано, что добавка частиц Ni приводит к охрупчиванию керамики. Присутствие частиц никеля также снижает предел усталости при циклических испытаниях на растяжение, что связано с медленным ростом трещин. В работах авторов настоящей статьи [11, 12] были проведены исследования, посвященные изучению влияния концентрации добавки наноразмерного порошка на основе кубического диоксида циркония на механические характеристики композитов на основе микро- и наноразмерной никелевой матрицы. Было показано, что в случае композитов на основе микроразмерного никеля, максимальная прочность на сжатие достигается при содержании керамического нанопорошка не более 3 вес.% [12]. Для композитов на основе наноразмерного никеля, это значение составляет 5 вес.% [11]. В обоих случаях дальнейшее увеличение содержания керамической фазы приводило к значительному снижению прочностных свойств материала. Поскольку дисперсность порошка никеля не оказала заметного влияния на механические свойства композитов, для проведения дальнейших усталостных испытаний был выбран композит на основе микроразмерного никеля с добавкой 1 вес.% наноразмерного  $92ZrO_2-8Y_2O_3$  (мол.%). В [13] изучена микроструктура этого композита и оптимизированы параметры испытаний на сжатие и растяжение образцов различной геометрии. В связи с вышеизложенным, целью данной работы явилось проведение усталостных испытаний нанокомпозита на основе микроразмерного никеля с добавкой 1 вес.%  $92ZrO_2-8Y_2O_3$  (мол.%), полученного методом порошковой металлургии.

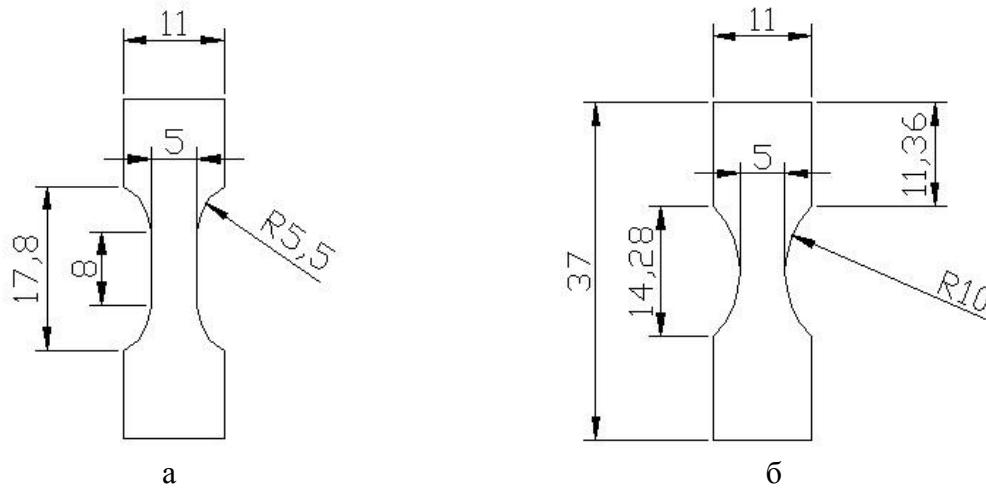
## 2. Техника и методика эксперимента

**Подготовка исходных компонентов.** В качестве исходного материала для синтеза образцов металлического никеля и композита «никель-керамика» использовали коммерчески доступный порошок мелкозернистого никеля (марка ПНЭ-1, содержание Ni ≥ 99,8 вес.%, количество частиц с размером менее 20 мкм ≥ 93 %). Для удаления крупной фракции, а также снижения размера агломератов, исходный порошок дополнительно отсеивали на ситовом анализаторе Вибротехник А30 (Россия), после чего осуществлялся отбор фракции с размерами частиц менее 40 мкм. Средний размер частиц в порошке по данным лазерной седиментографии (PSD-анализ), составил 3,7 мкм. Керамический нанопорошок итогового состава  $92ZrO_2-8Y_2O_3$  (мол.%, далее, YSZ) получали методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения с последующей лиофильной сушкой (Labconco 11, США). Процесс соосаждения, сушки геля, а также

последующей обработки порошка подробно описан в [14]. В работе также показано, что структура полученного порошка является кубической, а средний размер агломератов, по данным PSD-анализа, составляет порядка 180 нм.

**Изготовление образцов металлического никеля и нанокомпозита «никель-нанокерамика».** Для изготовления образца чистого металлического никеля использовали заранее просеянный и подготовленный порошок никеля. Для получения композита на основе никеля (далее по тексту Ni-YSZ) использовали смесь этого же порошка никеля и керамического нанопорошка прекурсора с содержанием YSZ 1 % по весу. Подготовленную таким образом шихту подвергали помолу с механоактивацией в планетарной мельнице «Pulverisette 6» (режим: 450 об/мин, реверс 3 минуты, продолжительность помола – 5 ч). Для этого использовали агатовый стакан с агатовыми шарами. Механоактивированные порошки формировали в таблетки с диаметром 30 мм и высотой 15 мм (пресс Mega KSK-50A, 15 минут при 5 т/см<sup>2</sup>). В качестве связки, упрощающей компактификацию, использовали уайт-спирит, который впоследствии удалялся при сушке в сушильном шкафу в течение суток при температуре 110 °C. Сформованные таким образом таблетки обжигали в вакуумной печи при 1250 °C, то есть при температуре, более низкой, чем температура плавления никеля, но достаточной для протекания процесса спекания.

**Определение прочностных характеристик нанокомпозита Ni-YSZ.** С учетом размеров полученных заготовок и ГОСТ 25.502-79 “Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Методы испытаний на усталость”, была выбрана следующая геометрия плоских образцов для статических и циклических испытаний (см. Рис. 1).



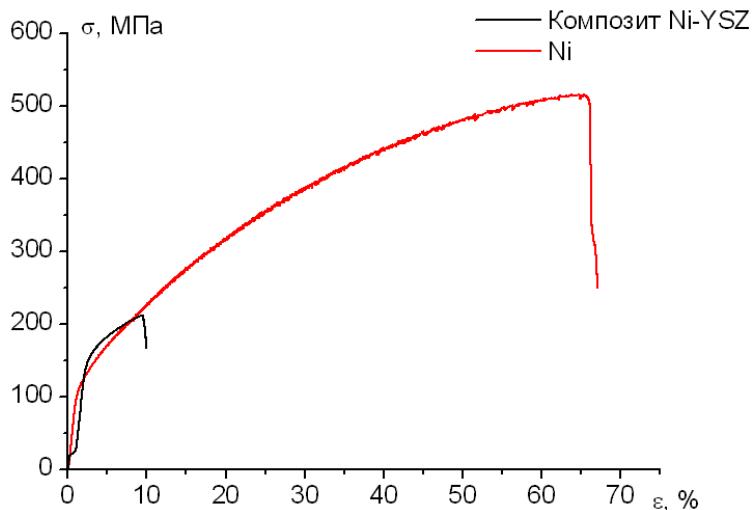
**Рис. 1.** Геометрия образцов для статических (а) и циклических (б) испытаний. Все размеры указаны в мм.

Испытания на разрыв плоских образцов толщиной 1 мм с геометрией, представленной на Рис. 1а проводили на испытательной машине Shimadzu AGX-50 Plus со скоростью деформирования 10<sup>-4</sup> сек<sup>-1</sup>. Были проведены испытания на сжатие со скоростью деформирования 10<sup>-4</sup> сек<sup>-1</sup> круглых цилиндрических образцов диаметром 5 мм и длинами рабочей части 10 мм и 5 мм, соответственно. По усредненным результатам испытаний 5 образцов были построены кривые напряжение-деформация. Усталостные испытания образцов Ni и Ni-YSZ проведены в условиях повторного растяжения-сжатия (коэффициент асимметрии цикла равен –1) при частоте 50 Гц на базе 10<sup>7</sup> циклов и при заданной амплитуде изменения силы по синусоиде. Геометрические размеры усталостных образцов представлены на Рис. 1б, их толщина равна 1 мм. Эксперименты

проведены в соответствии с ГОСТ 25.502-79 на настольной усталостной сервогидравлической испытательной машине Si-Plan SH-B 1061-804Н. Поверхности усталостного разрушения образцов Ni и Ni-YSZ были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss MERLIN (ускоряющее напряжение 5 КэВ).

### 3. Результаты и их обсуждение

В работе авторов [13] методами СЭМ и энергодисперсионной спектроскопии (EDX анализ) было проведено исследование микроструктуры композита Ni-YSZ и распределения добавки керамического порошка в матрице никеля. Было показано, что композит представляет собой микропористый каркас, состоящий из зерен размером 10-15  $\mu\text{м}$ , разделенных хорошо очерченными межзеренными границами. Низкое содержание добавки (1 вес.%) не позволило идентифицировать керамический порошок на микрофотографиях. Однако проведенный EDX анализ подтвердил наличие добавки, отвечающей итоговому составу 8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-92ZrO<sub>2</sub> (мол.-%). Характерные кривые напряжение-деформация, полученные в опытах на растяжение образцов, показаны на Рис. 2.

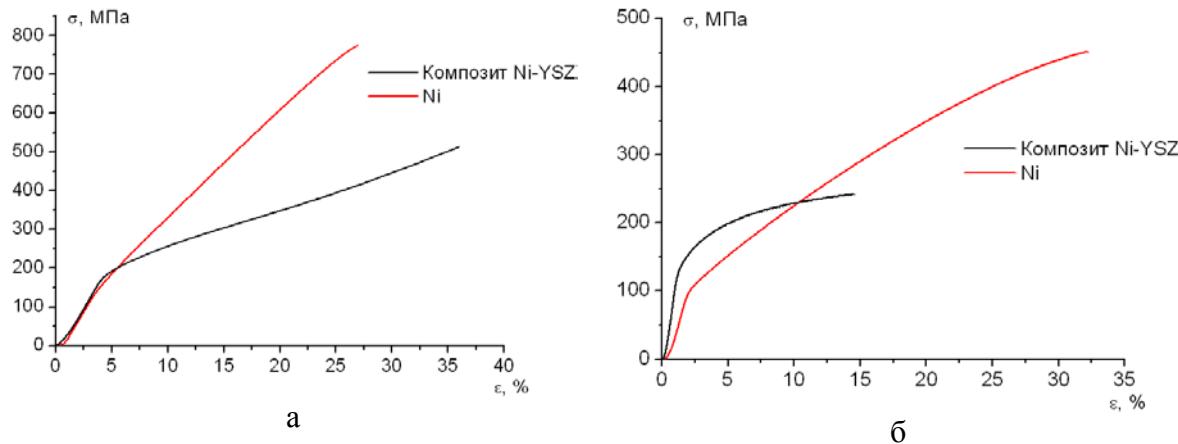


**Рис. 2.** Кривые напряжение-деформация при испытаниях на растяжение плоских образцов из чистого никеля и композита Ni-YSZ.

Согласно кривым, представленным на Рис. 2, при испытании образцов композита Ni-YSZ наблюдается значительное снижение прочности и пластичности по сравнению с образцами из чистого Ni. При этом временное сопротивление для образцов из Ni-YSZ снижается более чем в два раза, а предельная деформация снижается более, чем в шесть раз.

Кривые напряжение-деформация, полученные в опытах на сжатие круглых цилиндрических образцов из чистого Ni и композита Ni-YSZ диаметром 5 мм и длинами рабочей части 10 мм и 5 мм показаны на Рис. 3. В связи с тем, что образцы обладают значительной вязкостью и способны деформироваться при сжатии пластиически с постоянным коэффициентом упрочнения вплоть до деформаций 75 %, на Рис. 3 показаны только части диаграмм деформирования на сжатие.

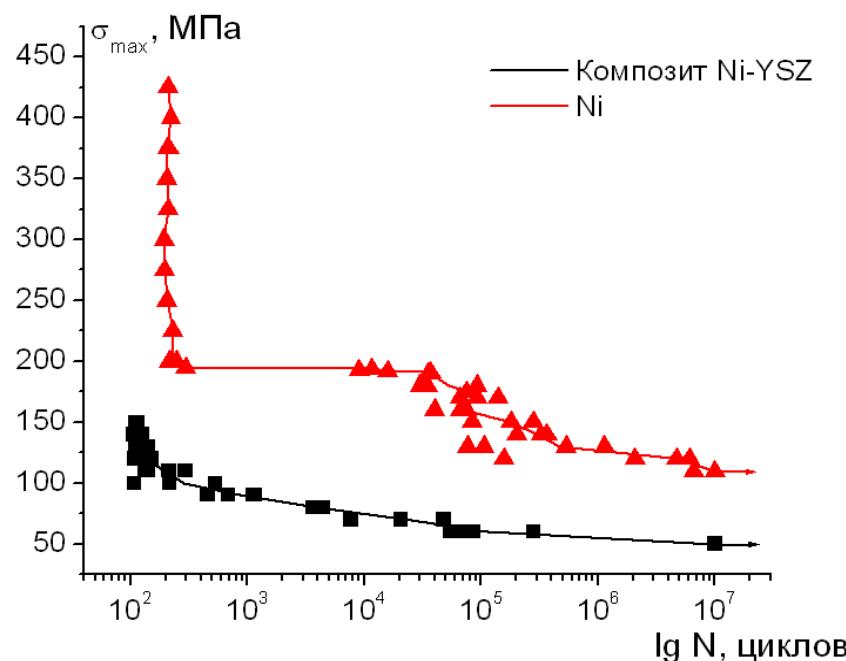
По результатам циклических испытаний построены кривые усталости для образцов нано Ni и нано Ni + YSZ в малоцикловой и многоцикловой области. Данные кривые представлены на Рис. 4.



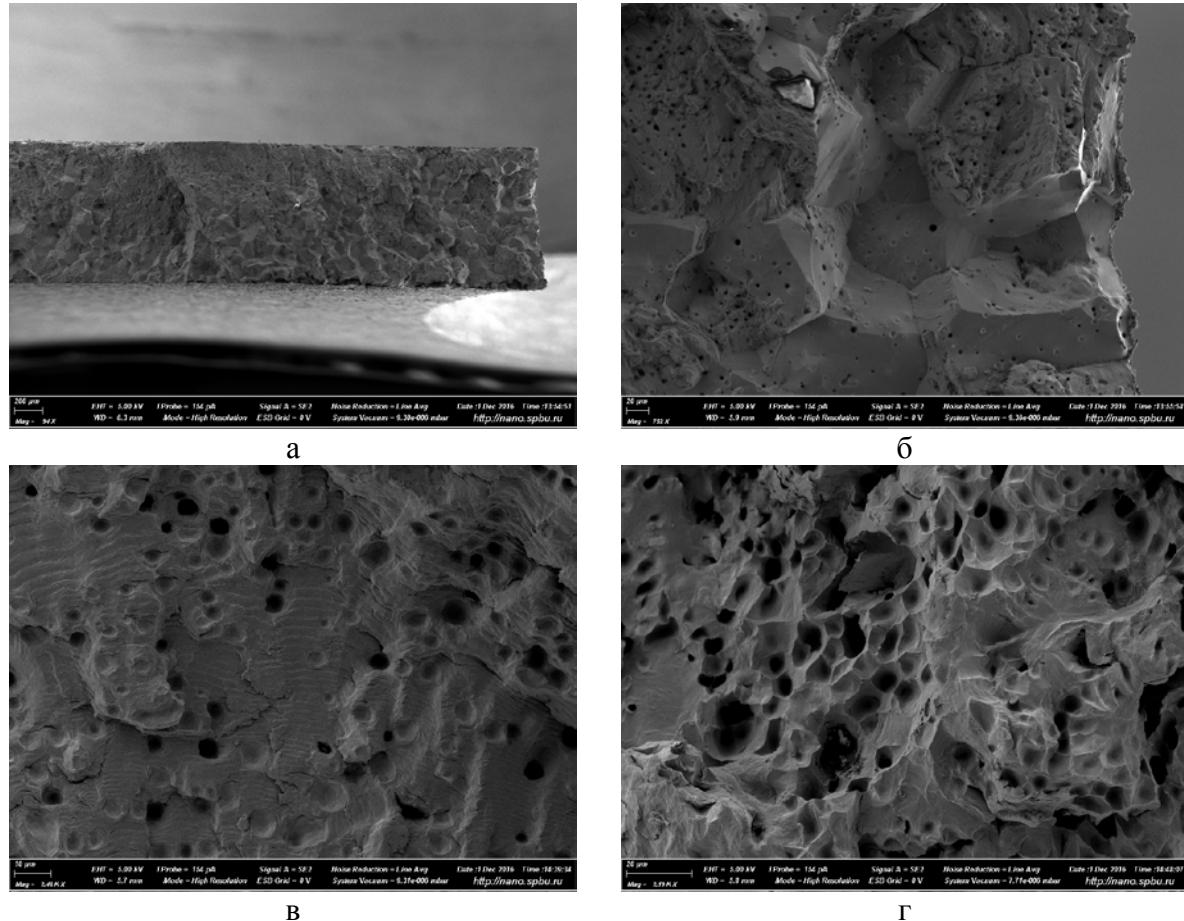
**Рис. 3.** Кривые напряжение-деформация, полученные в опытах на сжатие круглых цилиндрических образцов из чистого Ni и композита Ni-YSZ диаметром 5 мм и длинами рабочей части 10 мм (а) и 5 мм (б).

Как можно видеть из Рис. 4, кривые усталости для исследуемых материалов существенно различаются. Добавка 1 вес.% керамического порошка значительно снижает усталостную долговечность образцов в области малоцикловой и многоцикловой усталости. В случае образцов из чистого Ni, число циклов до разрушения при напряжении 150 МПа в 1250 раз превосходит значения для композита; они составляют 180 852 и 144 цикла для образцов из чистого никеля и Ni-YSZ, соответственно. Величины напряжений для  $10^4$  циклов составляют 193 и 75 МПа для образцов из чистого Ni и Ni-YSZ, соответственно. Также для исследуемых материалов были определены пределы усталости на базе  $10^7$  циклов. Для образца из чистого Ni предел усталости составляет 110 МПа, а для Ni-YSZ – 50 МПа. Таким образом, добавка керамики снижает предел усталости более чем в два раза.

На Рис. 5 и 6 представлены микрофотографии поверхностей усталостного разрушения образцов из чистого Ni и композита Ni-YSZ, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии.



**Рис. 4.** Кривые усталости для образцов из чистого Ni и композита Ni-YSZ.



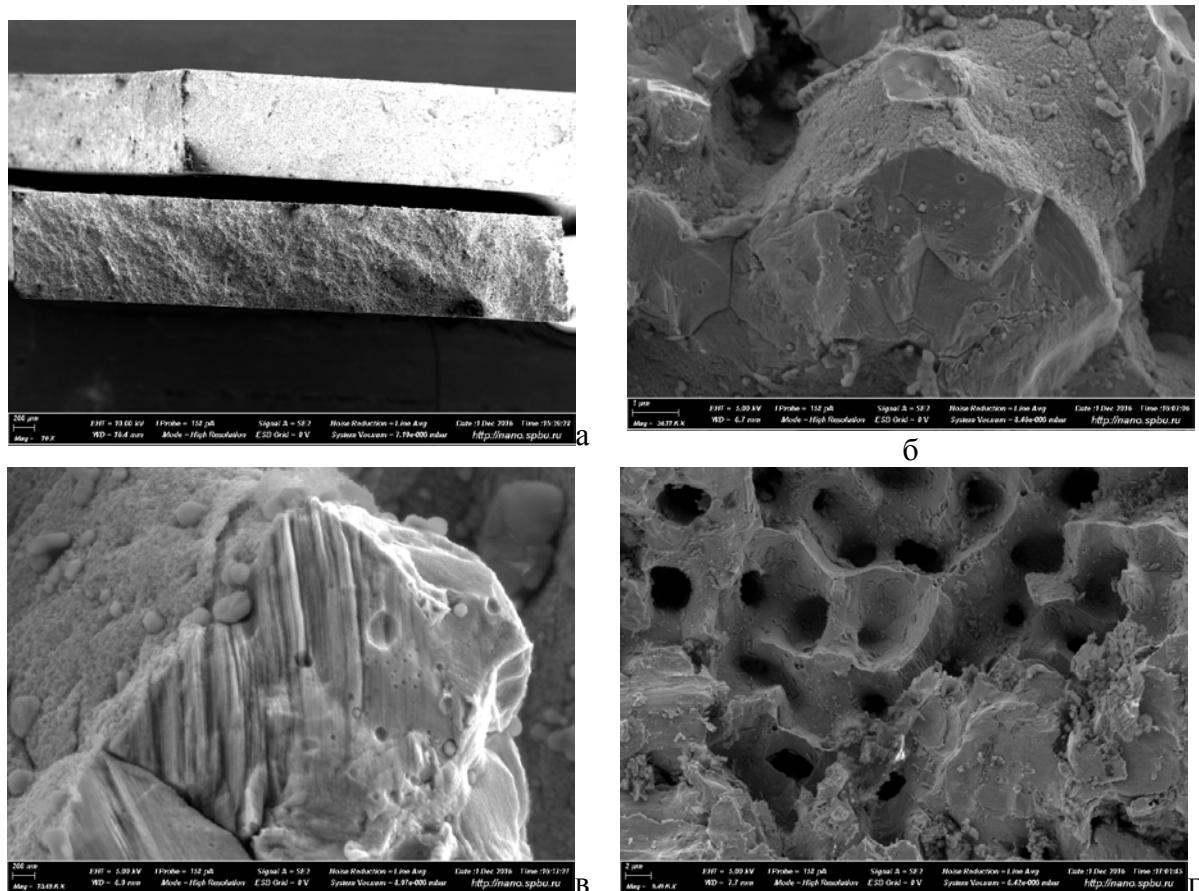
**Рис. 5.** Поверхность усталостного разрушения образца из чистого Ni после усталостных испытаний ( $\sigma = 140$  МПа,  $N = 201\ 059$  циклов) с различным увеличением а). 94Х, б). 752Х, в). 2460Х и г). 2190Х.

Общий вид усталостного излома для образца из чистого Ni, испытанного при напряжении  $\sigma = 140$  МПа до разрушения при  $N = 201059$  циклов представлен на Рис. 5а. При более детальном рассмотрении (см. Рис. 5б) видно, что на этапе зарождения усталостной трещины разрушение происходит хрупко по зернам. Также на изломе образца наблюдаются усталостные бороздки (см. Рис. 5в), характерные для этапа роста усталостной трещины. Область долома, показанная на Рис. 5г, характеризуется вязким характером разрушения.

На Рис. 6а представлен общий вид усталостного излома для образца композита Ni-YSZ, испытанного при напряжении  $\sigma = 60$  МПа до разрушения при  $N = 65\ 236$  циклов. Также как и в случае образца из чистого никеля, на этапе зарождения усталостной трещины в композите разрушение носит хрупкий характер и происходит по зернам (рис. 6б). На Рис. 6в также видны усталостные бороздки, характерные для этапа роста усталостной трещины. Однако по сравнению с образцом из чистого Ni, на поверхности композита эти бороздки менее выражены. Следует отметить, что долом также происходит по механизму вязкого разрушения (см. Рис. 6г). В обоих исследованных образцах присутствует большое количество пор, причем на этапе долома наблюдается их коопeração.

#### 4. Выводы

Добавка 1 вес. % керамического нанопорошка итогового состава  $92\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$  (мол.%) к металлическому никелю значительно снижает механические свойства, в частности,



**Рис. 6.** Поверхность усталостного разрушения образца композита Ni-YSZ после усталостных испытаний ( $\sigma = 60$  МПа,  $N = 65\,236$  циклов) с различным увеличением а). 70Х, б). 3077Х, в). 7369Х и г). 8480Х.

усталостную долговечность композита по сравнению с образцом из чистого никеля. В случае образцов из чистого Ni число циклов до разрушения при напряжении 150 МПа в 1250 раз превосходит число циклов до разрушения для композита Ni-YSZ. Предел усталости на базе  $10^7$  циклов для чистого Ni составляет 110 МПа, а для композита Ni-YSZ – 50 МПа. Методом СЭМ показано, что в обоих исследованных материалах наблюдаются три стадии распространения усталостной трещины (зарождение, ее рост и область долома). В обоих материалах присутствует большое количество пор, причем на этапе долома наблюдается их кооперация.

*Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Задание № 9.1964.2014/К). Сканирующая электронная микроскопия была проведена Владимиром Михайловским в междисциплинарном ресурсном центре «Нанотехнологии» научного парка СПбГУ.*

## Литература

- [1] S. Lopez-Esteban, T. Rodriguez-Suarez, F. Esteban-Betegon, C. Pecharromán, J.S. Moya // *Journal of Materials Science* **41** (2006) 5194.
- [2] V. Provenzano, R.L. Holtz // *Materials Science and Engineering A* **204** (1995) 125.
- [3] Y. Flow, R.J. Arsenault // *Materials Science and Engineering* **77** (1986) 191.
- [4] A. Mortensen, J.R. Cornie, M.C. Flemings // *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society* **40** (1988) 12.

- [5] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology* (John Wiley & Sons, 2006).
- [6] S. Loópez, J.F. Bartolomeé, J.S. Moya, T. Tanimoto // *Journal of Materials Research* **17** (2002) 1592.
- [7] C-D. Qin, B. Derby // *Journal of Materials Research* **6** (1992) 1480.
- [8] J.E. Sundein, R.C. Buchanan // *Sensors and Actuators A: Physical* **63** (1997) 33.
- [9] C. Pecharroman, S. Loópez-Esteban, J.F. Bartolome, J.S. Moya // *Journal of American Ceramic Society* **84** (2001) 2439.
- [10] R. Fu, T-Y. Zhang // *Journal of American Ceramic Society* **83** (2000) 1215.
- [11] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, E.N. Solovyeva, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, M.M. Pivovarov // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 331.
- [12] V.G. Konakov, E.N. Solovyeva, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, M.M. Pivovarov, I.Yu. Archakov // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 340.
- [13] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, A.R. Arutyunyan, I.V. Lomakin, E.N. Solovyeva, N.N. Novik, I.A. Ovid'ko // *Materials Physics and Mechanics* **27** (2016) 90.
- [14] O.Yu. Kurapova, V.G. Konakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **36** (2014) 177.

## INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF NICKEL AND “Ni-YSZ” NANOCOMPOSITE AT TENSION, COMPRESSION AND FATIGUE TESTS

**V.G. Konakov<sup>1,2,3\*</sup>, A.R. Arutyunyan<sup>1,2</sup>, I.V. Lomakin<sup>1,2</sup>, E.N. Solovieva<sup>3</sup>,  
O.Yu. Kurapova<sup>1,2</sup>, N.N. Novik<sup>1,2,3</sup>, I.Yu. Archakov<sup>1,3</sup>, I.A. Ovid'ko<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>Peter the Great St Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251, Russia

<sup>2</sup>St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia

<sup>3</sup>Scientific and Technical Center “Glass and ceramics”, St Petersburg, 199004, Russia

<sup>4</sup>Institute for Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,

St Petersburg, 199178, Russia

\*e-mail: glasscer@yandex.ru

**Abstract.** In this paper, we present experimental data on synthesis and investigation of the mechanical properties of bulk nickel and bulk “nickel - 8 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-92 mol.% ZrO<sub>2</sub>” nanocomposite with a nickel matrix containing crystalline ceramic nanoparticles. In terms of wt.%, this nanocomposite (hereinafter called Ni-YSZ nanocomposite) contains 1 wt.% of ceramic nanoparticles. The Ni and Ni-YSZ nanocomposite specimens were fabricated by powder metallurgy technique with successive annealing at 1250 °C. In tension and compression tests, we revealed stress-strain dependences showing degradation of strength and ductility exhibited by Ni-YSZ nanocomposite, as compared to those of pure Ni fabricated in the same conditions. The fatigue tests of the specimens were performed in the symmetric tension-compression regime based on 10<sup>7</sup> cycles. The fatigue limits were identified. The specimen

fabricated from pure Ni powder showed the fatigue limit of 110 MPa, whereas Ni-YSZ composite exhibited the fatigue limit of 50 MPa. Thus, the insertion of ceramic nanoparticles into Ni matrix gives rise to more than two times decrease of the fatigue limit, as compared to pure Ni. The fractography of fatigue fracture surfaces was examined by scanning electron microscopy. In both materials tested, three stages of the fatigue crack distribution are observed which are the crack initiation, stable crack growth and unstable crack growth stages. Both materials contain the significant amounts of pores, and pore merging is observed at the unstable crack growth stage.

### Acknowledgements

This work was supported by the Russian Ministry of Education and Science (Zadanie 9.1964.2014/K). Scanning electron microscopy was performed by Vladimir Mikhailovskii at the Research park of Saint Petersburg State University Interdisciplinary Center for Nanotechnology.

### References

- [1] S. Lopez-Esteban, T. Rodriguez-Suarez, F. Esteban-Betegon, C. Pecharromán, J.S. Moya // *Journal of Materials Science* **41** (2006) 5194.
- [2] V. Provenzano, R.L. Holtz // *Materials Science and Engineering A* **204** (1995) 125.
- [3] Y. Flow, R.J. Arsenault // *Materials Science and Engineering* **77** (1986) 191.
- [4] A. Mortensen, J.R. Cornie, M.C. Flemings // *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society* **40** (1988) 12.
- [5] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology* (John Wiley & Sons, 2006).
- [6] S. Loópez, J.F. Bartolomeé, J.S. Moya, T. Tanimoto // *Journal of Materials Research* **17** (2002) 1592.
- [7] C-D. Qin, B. Derby // *Journal of Materials Research* **6** (1992) 1480.
- [8] J.E. Sundein, R.C. Buchanan // *Sensors and Actuators A: Physical* **63** (1997) 33.
- [9] C. Pecharroman, S. Loópez-Esteban, J.F. Bartolome, J.S. Moya // *Journal of American Ceramic Society* **84** (2001) 2439.
- [10] R. Fu, T-Y. Zhang // *Journal of American Ceramic Society* **83** (2000) 1215.
- [11] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, E.N. Solovyeva, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, M.M. Pivovarov // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 331.
- [12] V.G. Konakov, E.N. Solovyeva, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, M.M. Pivovarov, I.Yu. Archakov // *Materials Physics and Mechanics* **24** (2015) 340.
- [13] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, A.R. Arutyunyan, I.V. Lomakin, E.N. Solovyeva, N.N. Novik, I.A. Ovid'ko // *Materials Physics and Mechanics* **27** (2016) 90.
- [14] O.Yu. Kurapova, V.G. Konakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **36** (2014)

## **Правила подготовки статей:**

Подготовленная статья (на русском или английском) должна быть направлена в редакцию журнала по электронной почте: **mpmjournal@spbstu.ru**

После получения подтверждения о принятии статьи в печать, авторы должны отправить в редакцию подписанное «Соглашение о передаче авторских прав» (Copyright Transfer Agreement form, образец на сайте журнала: <http://www.mpm.spbstu.ru> в разделе «Авторам») и «Акт экспертизы» по адресу: Россия, 195251, Санкт-Петербург, Политехническая, д.29, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, редакция журнала «Механика и физика материалов».

## **Тип файла:**

Статья должна быть подготовлена в редакторе MS Word в соответствии с настоящей инструкцией, мы просим авторов также следовать более подробным инструкциям, приведенным на сайте журнала: <http://www.mpm.spbstu.ru>

## **Длина статьи:**

Статья не должна превышать 30 страниц формата А4, включая Таблицы и Рисунки, размещенные непосредственно в соответствующих местах.

## **Общие правила оформления статьи**

### **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ: ВЫРОВНЯТЬ ПО ЦЕНТРУ, ШРИФТ, TIMES NEW ROMAN 14 BOLD, ЗАГЛАВНЫЕ БУКВЫ**

Автор(ы): **А.Б. Первыйавтор<sup>1</sup>, В.Г. Автор<sup>2\*</sup>**- шрифт Times New Roman 12, bold, по центру

<sup>1</sup>Наименование организации, адрес, страна - шрифт Times New Roman 10, по центру

\* e-mail автора, представившего статью - шрифт Times New Roman 10, по центру

**Аннотация.** Аннотация статьи составляет не более 12 строк. Используйте шрифт Times New Roman 12, одинарный межстрочный интервал

**Как организовать текст статьи.** Используйте шрифт Times New Roman 12, одинарный межстрочный интервал. При необходимости выделить какую-либо информацию используйте курсив. По возможности, избегайте использования в тексте статьи **полужирного** шрифта, используйте его только для заголовков и подзаголовков.

**Номера страниц.** Пожалуйста, не используйте нумерацию страниц

**Таблицы, Рисунки, Уравнения.** Подробные правила оформления данных элементов статьи приведены в инструкции на сайте журнала <http://www.mpm.spbstu.ru>

## **Литература**

Ссылки приводятся в тексте в квадратных скобках, цифры в скобках печатаются без пробелов, например [1,3,5-9]. Стиль оформления ссылок приведен ниже.

- [1] В. Ф. Бакиров, Р. В. Гольдштейн // *Pрикл. Мат. Mex.* **68** (2004) 170.
- [2] A.K. Mukherjee // *Mater. Sci. Eng. A* **322** (2002) 1.
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости* (Наука, М., 1988).
- [4] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S.Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [5] A.E. Romanov, V.I. Vladimirov, In: *Dislocations in Solids*, ed. by F.R.N. Nabarro (North Holland, Amsterdam, 1992), Vol. 9, p.191.
- [6] W. Pollak, M. Blecha, G. Specht // *US Patent 4572848*.
- [7] <http://www.ipme.ru/e-journals/MPM/>

## **Пожалуйста, обратите внимание:**

Для русскоязычных статей, в конце статьи должны быть продублированы аннотация и список литературы на английском языке:

**Abstract.** Times New Roman 12 font, ordinary line spacing. Abstract should not exceed 12 lines.

## **References**

References should be subsequently numbered by Arabic numerals in square brackets, e.g. [1, 3, 5-9], following the sample style below.

- [1] A.K. Mukherjee // *Mater. Sci. Eng. A* **322** (2002) 1.
- [2] L. D. Landau, A. M. Kosevich, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii, *Theory of elasticity*, Third Edition (Butterworth-Heinemann, 1995).
- [4] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S.Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [5] A.E. Romanov, V.I. Vladimirov, In: *Dislocations in Solids*, ed. by F.R.N. Nabarro (North Holland, Amsterdam, 1992), Vol. 9, p.191.
- [6] W. Pollak, M. Blecha, G. Specht // *US Patent 4572848*.
- [7] <http://www.ipme.ru/e-journals/MPM/>

## **Submission of papers:**

Manuscript should be submitted in English in electronic version by e-mail to:  
**mpmjournal@spbstu.ru**

After the confirmation of the paper acceptation, the authors should send the signed copy of the "Copyright Transfer Agreement" form (available at: <http://www.mpm.spbstu.ru>) by regular post to: "Materials Physics and Mechanics" Editorial Office, Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya, 29, St.Petersburg 195251, Russia.

## **Filetype:**

MS Word file should be prepared according to the general instructions bellow; we are kindly asking the authors to look through the sample file at:

**<http://www.mpm.spbstu.ru>**

## **Length:**

Papers should be limited to 30 typewritten pages (including Tables and Figures placed in the proper positions in the text).

## **Structure of the manuscript:**

**PAPER TITLE: CENTERED,  
TIMES NEW ROMAN 14 BOLD, CAPITAL LETTERS**

Author(s): **A.B. Firstauthor<sup>1</sup>, C.D. Secondauthor<sup>2\*</sup>** -Times New Roman 12, bold, centered

Affiliation(s): <sup>1</sup>Affiliation, address, country - Times New Roman 10, centered

\*e-mail of the corresponding author - Times New Roman 10, centered

**Abstract.** Times New Roman 12 font, ordinary line spacing. Abstract should not exceed 12 lines.

**Paper organization.** Use Times New Roman 12 font with single line spacing in all parts of the paper except. Use *Italic* font in order to stress something; if possible, please, use **bold** for headlines only.

**Page numbering.** Please, do not use page numbering.

**Tables, Figures, Equations.** Please, see the sample file at <http://www.mpm.spbstu.ru> for more details.

## **References**

References should be subsequently numbered by Arabic numerals in square brackets, e.g. [1,3,5-9], following the sample style below.

[1] A.K. Mukherjee // *Mater. Sci. Eng. A* **322** (2002) 1.

МЕХАНИКА И ФИЗИКА МАТЕРИАЛОВ

30 (1) 2017

Учредители: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Институт проблем Машиноведения Российской Академии Наук

Издание зарегистрировано федеральной службой по надзору в сфере связи,

информационных технологий и массовых коммуникаций

(РОСКОМНАДЗОР), свидетельство ПИ №77-1476 от 10.01.2000 г.

Редакция журнала

Профессор, д.т.н., академик РАН, А.И. Рудской – главный редактор

Профессор, д.ф.-м.н., член-корр. РАН, Д.А. Индейцев – главный редактор

Профессор, д.ф.-м.н. И.А. Овидько – основатель и почетный редактор

Профессор, д.ф.-м.н. А.Л. Колесникова – ответственный редактор

Профессор, д.т.н. А.П. Фалалеев – ответственный редактор

Е.О. Касяnenko – выпускающий редактор

А.И. Хайрутдинова – редактор, корректор

Телефон редакции

+7 (812) 591-65-28

E-mail: [mpmjournal@spbstu.ru](mailto:mpmjournal@spbstu.ru)

Компьютерная верстка А.В. Шимченко

---

Подписано в печать 16.02.2017 г. Формат 60x84/8. Печать цифровая  
Усл. печ. л. 7,0. Тираж 50. Заказ 0845.

---

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором  
в Издательско-полиграфическом центре Политехнического университета Петра  
Великого. 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.  
Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14.

<b>Preface.....</b>	<b>A5</b>
<b>Characteristic defects-corrosion damage and mechanical behavior of dual phase rebar.....1</b>	
Ch. Apostolopoulos, Arg. Drakakaki, Alk. Apostolopoulos, T. Matikas, A.I. Rudskoi, G. Kodzhaspirov	
<b>Formation mechanisms and the orientation of self-polarization in PZT polycrystalline thin films.....20</b>	
I.P. Pronin, S.A. Kukushkin, V.V. Spirin, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelov, D.M. Dolgintsev, V.P. Pronin, D.A. Kiselev, O.N. Sergeeva	
<b>Substrate influence on the mechanical properties of TiC/a-C coatings.....35</b>	
A.S. Kaygorodov, A.S. Mamaev	
<b>Micromechanisms of plastic deformation in nanotwinned materials.....40</b>	
N.V. Skiba, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman, Ya.V. Konakov	
<b>Mechanical testing of CFRP with epoxy matrix.....53</b>	
V.A. Yudin, V.I. Ivlev, N.E. Fomin, A.F. Sigachyov	
<b>Creep of solid epoxy resin.....61</b>	
V.I. Ivlev, A.F. Sigachyov, N.E. Fomin, V.A. Yudin	
<b>Diffusion radius of triple junctions of tilt boundaries in Ni.....68</b>	
G.M. Poletaev, D.V. Novoselova, I.V. Zorya, M.D. Starostenkov	
<b>Synthesis of gum-metal-graphene nanocomposite.....75</b>	
V.G. Konakov, I.Yu. Archakov, E.N. Solovieva, S.N. Golubev, A.V. Orlov	
<b>Finite-element models of mechanical characteristics of «(nano)metal-graphene» nanocomposites.....86</b>	
B.N. Semenov	
<b>Investigation of mechanical properties of nickel and “Ni-YSZ” nanocomposite at tension, compression and fatigue tests.....93</b>	
V.G. Konakov, A.R. Arutyunyan, I.V. Lomakin, E.N. Solovieva, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, I.Yu. Archakov, I.A. Ovid'ko	