

## ВЫВОДЫ

1. При проектировании изделий с износостойкими покрытиями необходимо учитывать вероятность появления отслаивания покрытия, причиной которого являются термические остаточные напряжения, возникающие между покрытием и подложкой при технологическом нагреве при нанесении покрытия и последующим охлаждением полученного композита.
2. Для покрытий, имеющих четкую границу раздела с изделием, термические остаточные напряжения зависят от физико-механических характеристик материалов покрытия и подложки (коэффициент линейного расширения, модуль упругости, коэффициент Пуассона, пределов прочности), температуры нагрева изделия при синтезе покрытия и соотношения толщин материалов.
3. Полученные условия отсутствия трещин позволяют на стадии проектирования композиционных материалов с покрытием согласовать толщину покрытия и технологию его нанесения.
4. Решена задача расчета трещиностойкости слоистых композиционных материалов при нагружении их тепловыми и силовыми рабочими нагрузками, решение которой зависит от вида нагружения изделия с покрытием (растяжение, сжатие, изгиб и т.п.).

### Литература.

1. Л.Н. Тялина, Новые композиционные материалы: учебное пособие / Л.Н. Тялина, А.М. Минаев, В.А. Пручкин. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. – 80с.
2. В.М. Бузник, Металлополимерные композиты (получение, свойства, применение)/ В.М. Бузник, В.М. Фомин, А.П. Алхимов и др.– Новосибирск: изд-во СО РАН, 2005. – 260 с.
3. Верещака А. С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. - М.: Машиностроение, 1993. – 336 с.
4. Петрушин С. И., Сапрыкин А. А., Дуреев В. В. Проектирование и производство изделий из инструментальных композиционных материалов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 205 с.
5. Petrushin S. I. Calculation of residual stresses in multilayer composite materials. // Applied Mechanics and Materials. vol. 379 (2013). pp. 95-100.
6. Машиностроение. Энциклопедический справочник. Т. 1, Кн. 2. Инженерные расчеты в машиностроении. – М.: Машгиз, 1948. – 457 с.
7. Баженов С. Л., Берлин А. А., Кульков А. А., Ошмян В. Г. Полимерные композиционные материалы. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.

## МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

*А.П. Родзевич, к.ф.-м.н., доц., Л.В. Кузьмина\*, д.ф.-м.н., проф., Е.Г. Газенаур\*, к.ф.-м.н., доц., В.И. Крашенинин\*, д.ф.-м.н., проф.*

*Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского  
Томского политехнического университета*

*652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451)77761*

*\*Кемеровский государственный университет*

*650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6, тел. (3842)580605*

*E-mail: nimez@tpu.ru, specproc@kemsu.ru\**

В последние годы не ослабевает интерес к проблемам управления физико-химическими свойствами материалов посредством различных обработок, оказывающих воздействие на их дефектную структуру. Что касается полупроводниковых и энергетических материалов, то это связано с возможностью интенсификации химических процессов, а также улучшения некоторых эксплуатационных свойств – например стабильности и реакционной способности. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния комплексного воздействия механического напряжения и электромагнитного поля на дефектную структуру энергетических материалов.

В качестве объекта исследования выбран типичный представитель энергетических материалов – азид серебра, который является модельным объектом в химии твердого тела. В азиде серебра достаточно хорошо изучена дефектная структура. Азид серебра дефектен по Френкелю с преимущественно подвижными междоузельными катионами серебра ( $Ag^+$ ). Поверхность кристаллов азид серебра заряжена положительно, а приповерхностная область обогащена отрицательно заряженными катионными вакансиями ( $V_k^-$ ). Известен качественный и количественный состав примесей положи-

тельных ионов металлов:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  с концентрацией  $3 \cdot 10^{-5} \div 10^{-4}$  мольных процентов; краевые дислокации имеют электрический заряд ( $\sim 10^{-16}$  Кл) и магнитный момент ( $5 \times 10^{-21}$  А·м<sup>2</sup>) [1-3].

Существует представление о том, что реакция разложения в анионной подрешетке азидата серебра происходит при локализации двух дырок на катионной вакансии. В свою очередь, концентрация анионных и катионных вакансий определяется концентрацией примеси в азиде серебра и должна определяться концентрацией двухзарядных катионов.

Таким образом, можно ожидать интенсификацию механического воздействия при одновременном действии электромагнитного поля на дефектную структуру, которая в азиде серебра оказывает существенное влияние на физические и химические свойства данного материала. Особенно следует отметить роль дефектов в образовании реакционных областей в кристаллах [3].

Объектами настоящего исследования являются нитевидные кристаллы азидата серебра ( $\text{AgN}_3$ ), выращенные по известной методике Ф.И. Иванова и имеющие средние размеры  $10 \times 0.1 \times 0.03$  мм<sup>3</sup> [4].

Для приготовления образцов отбирали оптически прозрачные кристаллы, имеющие совершенную огранку, как показано на рисунке 1.

Для проведения экспериментов готовили образцы в планарном варианте геометрии, которая позволяет фиксировать выделяющийся при разложении газообразный продукт и проводить наблюдения за топографией его распределения. На предварительно обезжиренную этиловым спиртом слюдяную подложку кристаллы наклеивали за оба конца клеем БФ-6.

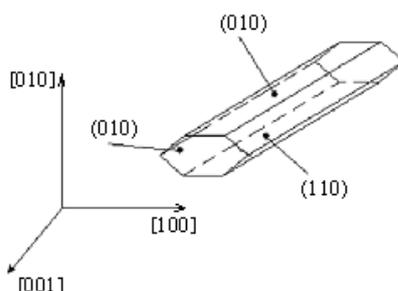


Рис. 1. Индексы граней и направления в нитевидном кристалле азидата серебра

Механическое напряжение в образцах создавалось путём одноосного сжатия вдоль оси [010] в специальной ячейке, изготовленной из оргстекла (Рис. 2.а). Нагружение образцов в магнитном и электрическом поле осуществлялось в ячейке, изготовленной из немагнитного материала, в режиме одноосного сжатия под действием постоянного напряжения (Рис. 2.в).

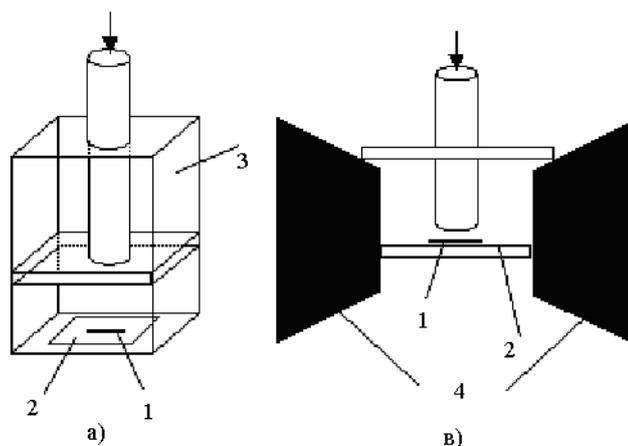


Рис. 2. Схема проведения экспериментов: а – механическое нагружение образцов; б – механическое нагружение образцов в постоянном магнитном либо электрическом полях: 1 – кристалл; 2 – слюдяная подложка; 3 – ячейка из оргстекла; 4 – полюса электромагнита либо электроды из материала меди

Также для обеспечения изгибного деформирования образца в межэлектродное пространство выставляли стержень с конусной заточкой основания, выполненный из диэлектрического материала.

Локальное давление в обоих случаях изменяли в диапазоне от  $5 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup> до  $5 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup>. Напряжение на электроды подавали от источника постоянного тока (Б5-44, Б 5-50). Расстояние между электродами и кристаллом было минимальным и составляло не более 50 мкм (при такой толщине воздушного промежутка внешнее напряжение полностью падает на кристалле). Напряженность бесконтактного электрического поля составляла 10÷40 В/м, контактного электрического поля – 30 кВ/м (в качестве контактов использовали галлий).

Магнитное поле создавали с помощью электромагнита (ЭМ-1) с регулируемой напряженностью до 0.3 Тл. Магнитная индукция измерялась с помощью измерителя магнитной индукции Ш1-8 либо тесламетра (чувствительность  $10^{-5}$  Тл).

Ультразвуковая волна в образцах возбуждалась методом составного вибратора с использованием магнитострикционного преобразователя с собственной частотой 20 кГц. Интенсивность возбуждаемых волн не превышала  $\approx 1.5$  Вт/см<sup>2</sup>. Образцы помещали на вершину магнитострикционного преобразователя плоскостью (010).

Газообразные продукты разложения исследовали волюмометрическими методами [3-5]. Образец через определённое время после энергетического воздействия помещался в кювету с водным раствором тиосульфата натрия. Процесс растворения наблюдали с помощью микроскопа в проходящем красном свете, при этом фиксировали диаметр и пространственные координаты пузырьков выделившегося газообразного продукта.

Для растворения нитевидных кристаллов и последующего подсчёта выделившегося газа использовалась стандартная кювета для измерения оптических констант жидкостей с расстоянием между стенками до  $10^{-3}$  м. Это обеспечивало удержание растворителя в кювете силами поверхностного натяжения при её горизонтальном расположении. При измерении объёма пузырька газа считалось, что давление газа внутри пузырька равно атмосферному давлению.

Объём газа, выделившегося при растворении кристаллов, относили к площади грани, с которой наблюдали газовыделение.

Известно, что реакционные области в азиде серебра, т.е. области кристалла, из которых происходит выделение газообразных продуктов разложения (Рис. 3), совпадают с местами выхода дислокаций на поверхность, следовательно, возникает необходимость выявления последних.

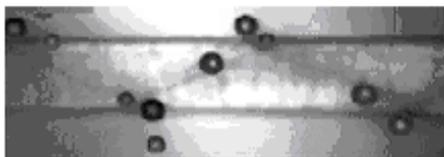


Рис. 3. Дислокационная структура азида серебра, выявленная волюмометрическим методом

Дислокационную структуру исследовали методом ямок травления. Контрастные ямки травления получались при травлении кристаллов  $\text{AgN}_3$  в 10 % водном растворе тиосульфата натрия. Приклеенный за оба конца кристалл опускали в раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  на 2 – 3 секунды, затем промывали в дистиллированной воде, либо в спирте. Данную процедуру повторяли, чтобы убедиться в том, что плотность фигур травления (ямок) не увеличивается, а наблюдается лишь небольшое увеличение их размеров и глубины, тогда ямки травления можно связать с выходом дислокаций на поверхность. Плотность дислокаций определяли как отношение количества ямок травления к площади поверхности кристалла.

На каждую точку экспериментальных кривых брали не менее 10 образцов. Обработка экспериментальных результатов проводилась на ПК по программе Microsoft Excel.

Ранее были проведены исследования влияния различных видов воздействия (механического напряжения, электрического поля) на дефектную структуру (дислокации и примесь) в кристаллах азида серебра [1,6].

Были получены кинетические зависимости накопления дислокаций при механическом воздействии, из которых следует, что уже за 7-9 секунд воздействия образец теряет механическую прочность и подвергается хрупкому разрушению.

Что касается совместного действия магнитного поля (0.3 Тл) и механической нагрузки, то кинетика накопления дислокаций от времени воздействия представляет собой сложную зависимость, изображённую на рисунке 4. В этих экспериментах были использованы предварительно деформированные образцы с начальной плотностью краевых дислокаций  $4 \cdot 10^3$  см<sup>-2</sup>.

Механическое напряжение, воздействующее на кристалл, составляло  $5 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup> – это оптимальная величина, при которой можно надежно фиксировать накопление дислокаций, при больших значениях механического напряжения образец хрупко разрушается уже на первых секундах воздействия.

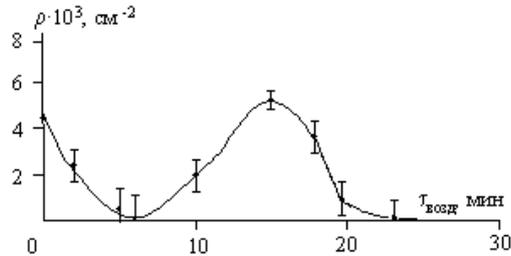


Рис. 4. Зависимость плотности дислокаций в кристаллах азида серебра от времени совместного воздействия механического напряжения ( $5 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup>) и магнитного поля (0,3 Тл)

Как видно из Рис. 4 с увеличением времени воздействия происходит циклическое изменение плотности дислокаций, а после 30 минут воздействия плотность дислокаций уменьшается до 0. Но одновременно с изменением дислокационной структуры в кристаллах азида серебра при механическом воздействии в магнитном поле наблюдается медленное разложение, фиксируемое по выделению газообразных продуктов – пузырьков газа (Рис. 5, кривая 2), а при больших временах воздействия образцы претерпевают хрупкое разрушение без взрыва. На этом же рисунке для сравнения показано разложение в магнитном поле (0.3 Тл), которое не сопровождается потерей прочности (Рис. 5, кривая 1.).

Следует отметить, что механическое напряжение образцов, находящихся между полюсами электромагнита, сопровождается направленным движением краевых дислокаций (определяется по смещению ямок травления).

Обсудим полученные экспериментальные результаты.

Хрупкое разрушение образцов, фиксированное через определенное время воздействия вероятно включает в себя 2 стадии – зарождение микротрещины и ее развитие. Зарождение микротрещины может быть вызвано в нашем случае образованием сверхдислокации, которая появляется в результате объединения ближайших к стопору дислокаций, при этом заторможенные дислокации оказывают давление, превышающее во много раз давление, при котором они перемещались свободно. Это повышение давления может превысить прочность кристалла и тогда в месте стопора появляется трещина, которая является стоком для вновь образующихся дислокаций. В качестве стопора можно рассматривать любое скопление точечных дефектов.

В магнитном поле уменьшается энергия взаимодействия дислокаций с парамагнитными примесными центрами, что облегчает отрыв дислокаций от других видов препятствий. Движение дислокаций в немагнитных материалах в постоянном магнитном поле при отсутствии внешних воздействий объясняется медленной релаксацией дислокационной структуры в поле внутренних напряжений.

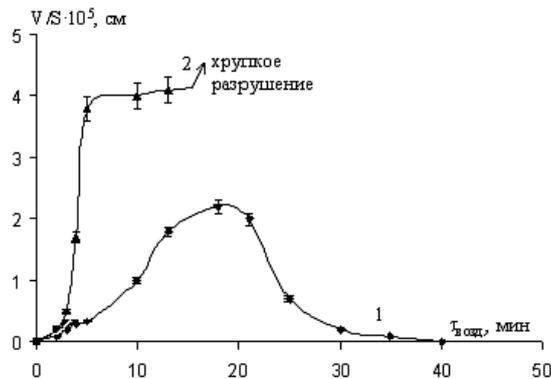


Рис. 5. Зависимость количества удержанного газа в кристаллах азида серебра от времени воздействия: 1 - магнитного поля (0.3 Тл); 2 - совместного действия магнитного поля и механической нагрузки

Действующая на образец одновременно с магнитным полем внешняя сила (механическая) усиливает релаксацию дислокационной структуры, что вызывает увеличение пробега дислокаций при комбинированном действии на образец магнитного поля и механического напряжения.

Поскольку в нашем случае наблюдается направленное движение отрицательно заряженных краевых дислокаций, а это возможно только в электрическом поле, то была сделана попытка подобрать бесконтактное электрическое поле, при котором движение дислокаций, фиксируемое по изменению положения ямок травления, не будет обнаруживаться. Такое внешнее бесконтактное электрическое поле, компенсирующее внутреннее, создаваемое магнитным полем, было подобрано, что не противоречит ранее обнаруженному магнитоэлектрическому эффекту в кристаллах азида серебра [4].

Аналогичное изменение плотности дислокаций, имеющее циклический характер, наблюдается и при ультразвуковой обработке. Согласно специфике эксперимента использовали изначально бездислокационные кристаллы. (Рис. 6). В этом случае время преобразования дислокационной структуры значительно меньше, т.е. за 5 минут воздействия наблюдается 2 максимума плотности дислокаций, и по истечении этого времени образец разрушается.

После ультразвуковой обработки образцов и последующего инициирования реакции разложения контактным электрическим полем (30 кВ/м) отмечено, что в области минимума дислокаций образцы взрывались через 3 минуты после включения напряжения, а в области максимума дислокаций – через 9 минут. Это свидетельствует о преимущественном развитии реакции медленного разложения в случае больших концентраций дислокаций в образце над критическим процессом разрушения.

Возможной причиной такого эффекта может быть упрочнение приповерхностного слоя образца после ультразвуковой обработки.

С ростом числа дислокаций требуется более длительное воздействие электрическим полем до взрыва образца, тогда как с уменьшением плотности дислокаций образцы взрываются раньше.

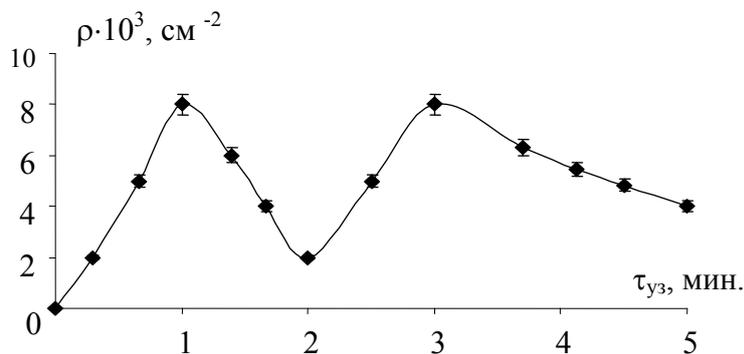


Рис. 6. Зависимость плотности дислокаций от времени обработки ультразвуком в кристаллах азида серебра

По-видимому, данные результаты объясняются тем, что с ростом числа дислокаций увеличивается рассеяние на них носителей заряда, что затрудняет доставку этих носителей к реакционным областям; при этом наблюдается медленное разложение, переходящее во взрыв при достижении критической концентрации дырок, основных носителей заряда – реагентов химической реакции. С уменьшением числа дислокаций происходит обратный процесс.

В заключении отметим, что ультразвуковая обработка и механическое нагружение кристаллов азида серебра приводит к генерации и изменению плотности дислокаций в широких пределах, воздействие постоянного магнитного поля способствует откреплению дислокаций от скоплений дефектов, а электрическое поле (внутреннее поле поляризации или внешнее бесконтактное) приводит к выводу дислокаций.

Комплексное воздействие магнитного поля и механического напряжения в кристаллах азида серебра стимулирует размножение, срыв со стопоров, перемещение дислокаций и зарождение сверхдислокаций.

Таким образом, предлагается способ механического и электрического упрочнения с помощью изменения плотности дислокаций в нитевидных кристаллах.

Литература.

1. Rodzevich, A.P. Plasticity and decomposition of whiskers on electric-induced deformation / A.P. Rodzevich, L.V. Kuzmina, E.G. Gazenaur and V.I. Krasheninina // AIP Conf. Proc. – 2014. – Vol. 1623 – P. 519-522.
2. Babakova, E.V. Comparison of Activation Technologies Powder ECP-1 for the Synthesis of Products Using SLS / E.V. Babakova, A.V. Gradoboev, A.A. Saprykin, E.A. Ibragimov, V.I. Yakovlev, A.V. Sobachkin // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 756 – P. 220-224.
3. Krasheninina, V.I. Decomposition of crystalline azides of heavy metals in constant magnetic field / V.I. Krasheninina, L.V. Kuzmina, V.E. Ivaschenko // Materials Research Innovations. – 2002. – Vol. 5 – P. 219 p.
4. Krasheninina, V.I. Silver azide decomposition in an electric field / V.I. Krasheninina, L.V. Kuzmina, V.Yu. Zakharov, A.Yu. Stalinin // Chem. Phys. Reports. – 1995. – Vol. 4 – P. 529-538.
5. Rodzevich, A.P. The Polarization of Silver Azide in Electric Field / A.P. Rodzevich, E.G. Gazenaur, L.V. Kuzmina, V.I. Krasheninina // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040 – P. 744-747.
6. Zakharov, V.Yu. The control of solid phase decomposition of silver azide by noncontact electric field / V.Yu. Zakharov, V.I. Krasheninina, L.V. Kuzmina, Yu.A. Zakharov // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 101-103 – P. 161-164.

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (NaCl, LiCl, KCl) В ОБЛАСТИ  
ТЕМПЕРАТУР 293-673 К**

*Э.Г. Соболева, к.ф. - м.н., доцент, А.Л. Игишева, В.В. Литвиненко, студенты гр. 10730  
Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского  
Томского политехнического университета  
652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451) 64432  
E-mail: sobolevaeno@mail.ru*

Среди большого класса кристаллических диэлектриков особый интерес представляет изучение ионных кристаллических диэлектриков и, в частности, монокристаллов галогенидов щелочных металлов. Это, прежде всего, объясняется тем, что они служат идеальным объектом (как соединения с наиболее ярко выраженной ионной связью) для построения и проверки различных моделей кристаллических решеток, теорий дислокационной неупругости (как соединения с низким барьером Пайерлса) [1], являются модельными объектами в радиационном материаловедении и геофизике. Галогениды щелочных металлов образуют твердые растворы, у которых можно целенаправленно изменять химический состав, не меняя структурный тип решетки. И, наконец, они находят практическое применение при оптических исследованиях, например, в голографии – как оптические элементы, позволяющие запоминать большой объем информации; ИК-оптике – в качестве окон вывода излучения CO<sub>2</sub>-лазеров); в ядерной физике – как чувствительные элементы сцинтилляционных счетчиков; в установках высокого давления (например, в качестве передающей давление среды или стандартов давления при рентгеновских дифракционных измерениях; в акустоэлектронике и измерительной технике (например, в качестве эталонов твердости и ультразвуковых линий задержки). Многие экспериментальные и теоретические методики, отработанные на этих кристаллах, с успехом применялись при изучении физических свойств более сложных по структуре материалов. Этим и определяется неослабевающий интерес к изучению физических и термодинамических свойств монокристаллов галогенидов щелочных металлов.

Объектами наших исследований были оптически однородные монокристаллы NaCl, LiCl и KCl, выращенные из водных растворов этих химически чистых солей при комнатной температуре. Ориентированные по плоскостям куба и октаэдра монокристаллы представляли собой исходный материал для получения способом мокрой нити образцов в виде стержней с примерными размерами 10×5×5 мм<sup>3</sup>. Некоторые физические свойства хлоридов щелочных металлов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Некоторые физические свойства хлоридов щелочных металлов (300 К) [2, 3, 4]

Свойство	NaCl	LiCl	KCl
1. Плотность $\rho$ , 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	2,165	2,075	1,980
2. Параметр решетки $r_0$ , Å	2,794	2,539	3,144
3. Период решетки $a$ , Å	5,627	5,1398	6,28
4. Температура плавления $T_{пл}$ , К	1074	883	1049